



УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ“ - ШТИП

ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ

Институт за геологија

*Катедра за петрологија, минералологија и геохемија*

## **МАГИСТЕРСКИ ТРУД**

# **ГЕОХЕМИСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ВИНА ПРОИЗВЕДЕНИ ВО ДОМАШНИ УСЛОВИ ВО ОБЛАСТА ТИКВЕШ**

Кандидат: Иван Боев

Ментор: Проф. Д-р Соња Лепиткова

февруари 2012 г., Штип

**Иван Боев**

**ГЕОХЕМИСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ВИНА ПРОИЗВЕДЕНИ ВО  
ДОМАШНИ УСЛОВИ ВО ОБЛАСТА ТИКВЕШ**

Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип



УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ“ - ШТИП

ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ

Институт за геологија

*Катедра за петрологија, минералологија и геохемија*

## МАГИСТЕРСКИ ТРУД

# ГЕОХЕМИСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ВИНА ПРОИЗВЕДЕНИ ВО ДОМАШНИ УСЛОВИ ВО ОБЛАСТА ТИКВЕШ

Кандидат: **Иван Боев**

Ментор: Проф. д-р Соња Лепиткова

декември 2010 г., Штип

## **Комисија за оценка и одбрана**

Ментор: **д-р Соња Лепиткова, вонреден професор**

Факултет за природни технички науки

Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: **д-р Орце Спасовски, вонреден професор**

Факултет за природни и технички науки

Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: **д-р Тена Шијакова-Иванова, вон. професор**

Факултет за природни и технички науки

Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Назив на научното поле: Применета геологија

Научна област: **геохемија**

Датум на одбрана

## **ГЕОХЕМИСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ВИНА ПРОИЗВЕДЕНИ ВО ДОМАШНИ УСЛОВИ ВО ОБЛАСТА ТИКВЕШ**

### **Краток извадок**

Во трудот со наслов „**ГЕОХЕМИСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ВИНА ПРОИЗВЕДЕНИ ВО ДОМАШНИ УСЛОВИ ВО ОБЛАСТА ТИКВЕШ**“ се прикажани резултатите од геохемиските истражувања на определена количина и сорти на вина кои се произведени во домашни услови (застапеноста на елементите Al, Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, Sr, As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn) со примена на методите на ICP-AES и AAS, како и застапеноста на гореспоменатите елементи во соодветните почвени системи. Исто така, во трудот е направена споредба со застапеноста на определуваните елементи со вината кои се произведени во индустриски услови во винариите во Република Македонија.

Се смета дека подготвувањето на виното е старо колку и цивилизацијата. Виното е напивка која е интегрален дел од исхраната на човекот и има одиграно значајна улога во развитокот на општеството, религијата и културата. Како и секоја вештина, и правењето на вино било засновано на емпириски заклучоци, на забележување на некои надворешни појави, без притоа да се навлегува во суштината на процесот. Ваквиот начин на производство на вино владеел со векови, сè до појавата на Pasteur кој со својата книга „*Студија за виното*“ (1866) ги отвори вратите на науката за разбирање на процесите што се случуваат при добивањето на вино. Новите научни сознанија, пак, и техничко-технолошките достигнувања се основа за прогрес на секоја гранка од индустријата, вклучувајќи ја и индустријата за вино.

Виното како производ на алкохолната ферментација на ширата во себе содржи голем број на соединенија, од кои некои се наоѓаат во ширата, додека други настанале во текот на алкохолната ферментација, со трансформација на шеќерот во некои други соединенија. Сите тие соединенија влегуваат во геохемискиот состав на виното, определувајќи го неговиот квалитет кој се манифестира преку органолептичките особини на виното. За квалитетот на виното не е значаен само квалитативниот состав, туку и количинскиот однос на

соединенијата и елементите во него. Определувањето на геохемискиот состав на виното се врши со аналитички методи. Некои од тие аналитички методи се едноставни и брзи, а некои се посложени и бараат подолго време за анализа. Паралелно со развитокот на технологијата за производство на вино се развиваат и аналитичките методи за одредување на геохемискиот состав. Постојат повеќе причини кои ја определуваат потребата од анализа на виното.

Некои од нив се наведени подолу:

- Контрола на процесот на зреење на грозјето, процесот на производство на виното, како и зреење на виното;
- Елиминирање или намалување на можноста за расипување на виното;
- Подобрување и интервенција во текот на процесот на производство;
- Мешање на виното: со прецизни анализи се добиваат податоци за производство на токму определени мешавини од вина;
- Издавање на сертификати за извоз на виното кои предвидуваат детални анализи и задоволување на определени услови. Тие претставуваат законска регулатива на секоја држава.

Основниот состав на виното во кој се растворени сите останати супстанции е водата. Таа сочинува од 2/3 до 4/5 од виното, што значи дека во 1 литар вино има од 600 до 800 ml вода. Еден од основните производи на трансформација на шеќерот (глукоза и фруктоза) при алкохолната ферментација е етил алкохолот. Волуменскиот удел на етил алкохолот е од 90 до 140 ml на 1 литар, односно од 9 % до 14 %. Освен етил алкохолот, во виното се наоѓаат и други алкохоли: глицерол ( $5\text{--}14\text{ g L}^{-1}$ ), 2,3-бутандиол ( $0,3\text{--}1,5\text{ g L}^{-1}$ ) и траги на метанол и виши алкохоли. Од органските киселини во виното се застапени: винска, јаболкова, лимонска, килибарна, оцетна и др. Масената концентрација на вкупни киселини во виното се движи во доста широки граници од 4,5 до 12  $\text{g L}^{-1}$ , но во нашиот регион не се чести вина со поголеми количества на вкупна киселина од 9  $\text{g L}^{-1}$  (Теран и Ризлинг). Концентрацијата, пак, на полифенолните соединенија (антоцијаните и танините) во виното се движи од 0,1 до 4  $\text{g L}^{-1}$ . Вкупниот азот кој може да биде од амонијакот, од аминокиселините и од протените го има до 1000  $\text{mg L}^{-1}$ . Од елементите во виното најзастапен е калиумот, кој се содржи во просек околу 1  $\text{g L}^{-1}$ , а по него следуваат магнезиумот, калциумот, натриумот и фосфорот. Од тешките метали застапени се: Fe,

Cu, Zn, Al, Co, Se, Cr, Mn, а во последно време има потреба од определување и на елементите: Li, B, F, Si, V, Ni, As, Sn, Pb и Hg. Од анјоните најзастапени се фосфатите, хлоридите и сулфатите. Мирисните супстанции на виното ги сочинуваат алкохолите, алдехидите, кетоните, масните киселини, естерите, терпените и др. Виното не е особено богато со витамини, но во него се присутни аскорбинска киселина, тиамин, рибофлавин, пиридоксин, кобаламин, никотинамид, мезоинозитол, пантотенска и фолна киселина т.е. биотин.

Денес сè поголемо внимание се посветува на врската помеѓу природата и човекот. Загадувањето на околината со токсични елементи коишто се вклучуваат во синџирот на исхрана води до натрупување во организмите. Повеќе не е доволно само да се определат вкупните концентрации бидејќи, како што е докажано, токсичноста зависи од физичко-хемиската форма. Тоа е особено важно за арсенот и живата, добро познати токсични елементи што може да се најдат во различни форми.

Врз база на спроведените истражувања може да се констатира дека застапеноста на одредени елементи во траги (As, Pb, Cd, Cr, Ni) е поголема во вината кои се произведени во домашни услови во споредба со вината кои се произведени во винарските капацитети. Оваа разлика во секој случај е последица на технолошките постапки кои се применуваат во технологијата на производството на виното.

Исто така, може да се заклучи дека само во некои случаи може да се најде корелација на застапеноста на елементите во траги во почвените системи и истите елементни матрици во вината кои се добиени од грозје кое е произведено на соодветните почви.

**Клучни зборови:** *почви, индукутивно сврзана плазма, атомска апсорпција, елементи во траги.*

## **GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF HOME MADE WINE PRODUCED IN THE TIKVES AREA**

### **A b s t r a c t**

In the paper GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF HOME MADE WINE PRODUCED IN THE TIKVES AREA are presented the results of the geochemical researches of a determined quantity of homemade wine (the presence of the elements Al, Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, Sr, As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn) through the usage of the method ICP-AES and AAS, as well as the presence of the above mentioned elements in the appropriate soil systems. In the paper we make a comparison on the determined elements with the wines produced industrially in the wineries in Republic of Macedonia.

It is believed that the wine production is as old as the civilization. The wine is a concoction which is integral part of the human nutrition and had played a significant role in the development of the society, religion and culture. Like any other skill, the wine production was based on empirical conclusions, marking of some external appearances without entering into the essence of the process. This way of production was practiced for centuries, until Pasteur who, with his book "Study for the wine" (1866) opened the doors of the science for understanding the processes that happen during the wine production. The new scientific results and the technical technological achievements are a base for a progress of each branch of the industry, including the wine industry.

The wine as a product of the alcohol fermentation of the grape juice contains in itself large number of compounds, out of which some are in the grape juice, while other appeared during the alcohol fermentation, with the transformation of the sugar in some compounds. All those compounds enter in the geochemical composition of the wine, determining its quality which is manifested through the organoleptical features of the wine. For the quality of the wine, both the qualitative and the quantitative composition are important. The determination of the geochemical composition of the wine is made with analytical methods. Some of these analytical methods are simple and fast, while others are complex and more time spending. Parallel with the development of the technology for wine production, the analytical



methods that determine the geochemical composition are developed as well. There are many reasons that determine the need of wine analyses.

Some of them are the following:

- control of the process of ripening the grape, process of wine production, and wine ageing;
- eliminating and decreasing the possibility for wine putrescence;
- improving and intervention during the production process;
- wine mixing: with precise analyses data are getting for the production of separate wine mixtures;
- issuing certificates for wine export which anticipate detailed analyses, and certain conditions. They are a legal regulative in each country.

The basic composition of the wine into which all the other substances are dissolved is the water. It consists 2/3 to 4/5 of the wine, which means that in 1l wine there are 600 to 800 ml water. One of the basic products of the sugar transformation (glucoses and fructose) during the alcohol fermentation is the ethyl alcohol. The volume part of the ethyl alcohol is 90 to 140 ml in 1 l, t.e. 9% to 14 %. Apart from the ethyl alcohol, there are other types of alcohol in the wine: glycerol (5-14 g l), 2,3-butanediol ( 0.3-1.5 g L), and traces of methanol and higher alcohols. From the organic acids in the wine can be find the following: wine, apple, lemon, citric acid, and others. The mass concentration of the total acids in the wine ranges between very wide limits from 4.5 to 12 g L, but in our region there is no wine with larger quantities of the total acid of 9g l (Teran and Rizling). The concentration of the polyphenol compounds (anthocyanin and tannin) in wine is from 0.1 to 4 g L. the total nitrogen can be from the ammonia, the amino-acids and from the proteins and it ranges until 1000 mg L. From the elements in the wine, the most present is the Potassium, in an average amount of 1 g L, and after it, come the magnesium, calcium, sodium and phosphorus. From the heavy metals, the following are present: Fe, Cu, Zn, Al, Co, Se, Cr, Mn, and lately there is a need of determining the elements like: Li, B, F, Si, V, Ni, As, Sn, Pb and Hg. From the anion the most present are the phosphates, chlorides and sulphates. The aroma substances of the wine are made by the alcohols, aldehydes, ketones, organic acids, esters, terpenes, and others. The wine is not rich in vitamins, but it consists of the ascorbic acid, thiamin, riboflavin, pyridoxine, cobalamin, nicotinamide, inositol, pantoic acid, i.e biotin.

Today, most attention is devoted to the link between the nature and the man. The contamination of the environment with toxic elements which are included in the food chain leads to piling up in the organism. It is no longer sufficient to just determine the total concentration because, as it is proved, the toxic depends on the

physical and chemical form. It is especially important for the arsenic, mercury, which are well known toxic elements that can be found in various forms.

On the basis of the conducted research it can be concluded that the presence of some elements in traces (As, Pb, Cd, Cr, Ni) is higher in the homemade wine in comparison with the wine produced in the wineries. This difference is a result of the technological procedures which are applied in the technology of the wine production.

Therefore, it can be concluded that in some cases there can be found a correlation of the presence of elements in traces in the soil systems and the same elements in matrix in wine produced of grapes of those same soils.

## СОДРЖИНА

1. ВОВЕД .....	1
1.1. Историски осврт на производството на вино во областа Тиквеш .....	2
1.2. Физичко-географски карактеристики на областа Тиквеш .....	14
1.2.1. Клима .....	15
1.2.1.1. Температура .....	16
1.2.1.2. Врнежи .....	16
1.3. Геолошки карактеристики на областа Тиквеш .....	17
1.4. Педогенетски карактеристики на областа Тиквеш .....	19
2. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРАТА .....	22
2.1. Преглед на досегашните истражувања .....	22
3. ЦЕЛИ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО .....	23
4. МЕТОДИ НА ИСТРАЖУВАЧКАТА РАБОТА .....	23
4.1. Теренски методи на истражување .....	23
4.2. Лабораториски методи на истражување .....	25
5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА .....	29
5.1. Геохемиски испитувања на почви .....	29
5.2. Геохемиски испитувања на вина .....	51
5.3. Изотопски ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) испитувања на вино од областа Тиквеш .....	74
6. ЗАКЛУЧОК .....	75
7. ДОДАТОК .....	77
8. КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА .....	85

## 1. ВОВЕД

Виното е напивка која е интегрален дел од исхраната на човекот и има одиграно значајна улога во развитокот на општеството, религијата и културата. Како и секоја вештина, и правењето на вино било засновано на емпириски заклучоци, на забележување на некои надворешни појави, без притоа да се навлегува во суштината на процесот. Ваквиот начин на производство на вино владеел со векови, сè до појавата на Pasteur кој со својата книга „Студија за виното“ (1866) ги отвори вратите на науката за разбирање на процесите што се случуваат при добивање на вино. Новите научни сознанија, пак, и техничко-технолошките достигнувања се основа за прогрес на секоја гранка од индустријата, вклучувајќи ја и индустријата за вино.

Виното како производ на алкохолната ферментација на ширата во себе содржи голем број на соединенија, од кои некои се наоѓаат во ширата, додека други настанале во текот на алкохолната ферментација, со трансформација на шеќерот во некои други соединенија. Сите тие соединенија влегуваат во геохемискиот состав на виното, определувајќи го неговиот квалитет кој се манифестира преку органолептичките особини на виното. За квалитетот на виното не е значаен само квалитативниот состав, туку и количинскиот однос на соединенијата и елементите во него. Определувањето на геохемискиот состав на виното се врши со аналитички методи. Некои од тие аналитички методи се едноставни и брзи, а некои се посложени и бараат подолго време за анализа.

Во магистерскиот труд со наслов „ГЕОХЕМИСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ВИНА ПРОИЗВЕДЕНИ ВО ДОМАШНИ УСЛОВИ ВО ОБЛАСТА ТИКВЕШ“ се прикажани геохемиските испитувања кои се направени на вината произведени во домашни услови во најголемата област за производство на вино во Република Македонија - областа Тиквеш, со примена на методите на ICP-AES и ICP-MS. Исто така, во овој магистерски труд се прикажани и резултатите од одредувањето на застапеноста на елементите во траги во земјиштата на кои се одгледува виновата лоза и се произведува грозје од кое се приготвени и вината кои се предмет на истражување во овој труд.

## **1.1. ИСТОРИСКИ ОСВРТ НА ПРОИЗВОДСТВОТО НА ВИНО ВО ОБЛАСТА ТИКВЕШ**

Лозарството и винарството во областа Тиквеш имаат богато историско минато и долга традиција. Тие претставувале основни стопански гранки со кои се занимавало населението од целиот овој регион.

Историјата на виновата лоза во овој крај бележи постоење подолго од два милениума, а тоа нешто може да се види од бројните остатоци од минатото (археолошки артефакти по бројните археолошки локалитети, како што се: Стоби, Еударист, Белград, Антигона, Демир Капија и др.), пишаните документи, фотографии, преданија, како и во народните песни, обичаи и други творби (Цвијиќ, 1906).

Античките Македонци кои живееле на овие простори со голема љубов и пиетет ја одгледувале оваа култура, а богот на виното бил еден од најпосакуваните божества. Грозјето и виното биле култни прехранбени продукти кои се користеле за време на веселбите. Денес низ областа Тиквеш сè уште можат да се пронајдат бројни археолошки артефакти со претстави на грозје и винова лоза. Меѓутоа уште поголем е бројот на археолошките артефакти коишто во минатото се однесени од овој крај и денес се во музеите во Белград, Софија и други места.

Лозарството како значајна гранка на земјоделието продолжило да се развива и во средниот век за што сведочат бројни записи од голем број историчари и патописци, меѓутоа и трите минијатури од средината на X век пронајдени во овој крај на кои се гледаат три фази од обработката на виновата лоза. Во текот на раниот среден век во одгледувањето на виновата лоза од големо значење било применувањето на „Которскиот кодик“, според кој со закон било регулирано одгледувањето на оваа култура, а непридржувањето кон овие одредби било казнувано со закон. Во втората половина на XVI век кога со територијата на тиквешкиот крај владееле браќата Дејановиќ, дваесетина села заедно со нивите и лозјата им биле подарени на светогорските манастири Хилендар и Пантелејмон. Посебно треба да се истакне дека во средниот век најдобри производители на грозје и вино биле манастирските имоти, а начинот на подготвување на виното го чувале во најголема тајна. Денес, кога говориме за лозарството во Македонија, веднаш нè асоцира на реонот на Тиквеш, тиквешкото грозје и тиквешкото вино кое со векови било опеано во бројни изворни македонски народни песни. Денес тиквешкото виногорско подрачје е едно од најзначајните, како во Македонија, така и на Балканот (Еленов, 1986).

### 1.1.1. ПОЈАВА НА ЛОЗАРСТВОТО И ВИНАРСТВОТО ВО СВЕТОТ

Првите индикации за постоење на грозје и вино се откриени од страна на Patric Mc Govern (1946). Тој открива остатоци од вино во антички глинени садови. Исто така, постојат остатоци од талог на керамички тегла од неолитскиот период во која се чувало вино кое потекнувало 6000 години пр.н.е. во месноста Хаџи Фируз Тепе во денешен Иран. Вакви откритија се пронајдени и во месноста Урук во Месопотамија.

Грозјето во античкиот период претставувало многу значаен и важен продукт во исхраната на луѓето, затоа било одгледувано со голема почит и пиетет.

Виното во антички Египет било претежно со црвена боја, остатоци од бело вино за првпат се јавуваат во пет керамички садови во гробницата на фараонот Тутанкамон.

За употребата на виното во минатото од страна на балканските народи пишува и Хомер. Имено, тој на оригиналниот јазик на кој било напишанано епохалното дело „Илијада“ го запишал зборот *вино* како „*oinos*“. Овој збор е многу сличен на староанглискиот и македонскиот збор за вино кој гласи „*vino*“. Меѓутоа е многу различен од соодветниот грчки збор за вино, кој гласи „*krasi*“.

#### 1.1.1.1. ЛОЗАРСТВОТО И ВИНАРСТВОТО ВО ОБЛАСТА ТИКВЕШ ВО АНТИЧКИОТ ПЕРИОД

Треба да се спомене дека ако по нешто е препознатлива областа Тиквеш како поширок етногеографски регион, не само во Македонија туку и пошироко, тоа е бездруго лозарството и производството на вино, кое на овие простори било раширено уште во античкиот период (Сл.1,Сл.2,Сл.3,Сл.4).

Покрај тоа што има неколку мислења околу прашањето кога во Македонија за прв пат се појавила виновата лоза, потребно е да се истакне дека сите индикации укажуваат дека Македонија е меѓу првите земји во Европа во кои се одгледувала оваа култура, која според некои верувања постои повеќе од 4000 години. Ова нешто може да се види и од трудовите на Caroline Camerra, Francoise Collombert Jean, Paul Paireault (1995) – „Weine aus aller welt“ од 1995 година, каде што на страница 237 пишува: „*Историјата на лозарството потекнува од пред 4000 години и е пренесена од Тракија, преку ридестата Македонија на медитеранскиот Балкан...*“.



Сл.1. Фрагмент од мермерен фриз со претстава на грозје и винова лоза од локалитетот Стоби

Лозарите и винарите, како и во останатите делови од Балканскиот Полуостров, и во Македонија имале свој заштитник, богот на виното, грозјето и веселбата, Дионис.

Вредноста на виното и неговото значење особено доаѓа до израз во времето на владеењето на Филип II и неговиот син Александар III Македонски. Така, на пример, во биографијата за Александар Македонски на неколку места се споменува виното како негов омилен пијалак. Исто така во оваа дело се наведува дека дека Александар, како и сите Македонци, виното го пиел немешано со вода и кога го пиеле наздравувале во чест на богот Херакле, со кого и Александар понекогаш се поистоветува.

Едно предание зачувано во областа Тиквеш вели дека Александар Македонски многу често по враќањето од долгите походи знаел своите војници да ги почести со вино кое било донесено од зад планините од неговата престолнина Пела, а зад тие планини се наоѓа плодната Тиквешка Котлина.

Тиквешкиот крај бил колепка на лозарството и винарството во Македонија, а за тоа говорат и бројните наоди и археолошки наоѓалишта како: Стоби, Антигона, Белград, Еударист, градот Тиквеш, Градиште, Хохово, Грамеѓе, Умата и други. Меѓу пронајдените предмети кои се поврзани со грозје и вино доминираат: путири, луцерно, монети, камени корита за газење на вино, антички надгробни стели, баханалии и други. Во областа Тиквеш се откриени неколку големи камени корита во кои се газело грозјето, а потоа истото се претурало во дрвени буриња и керамички садови. Вакви корита се пронајдени



во атарот на селата: Мрзен Ораовец, Раец, Долни Дисан, Вешје и други места во областа Тиквеш.



Сл.2. База со претстава на виова лоза и грозје од локалитетот Стоби

Меѓу најзначајните археолошки артефакти кои се пронајдени на територијата на областа Тиквеш, а се поврзани со постоењето на лозарството во овој крај, е мермерна скулптура на богот Дионис, пронајдена во Стоби во 1928 година. Скулптурата била најдена во многу оштетена состојба. Женските црти на лицето на богот Дионис, виновата лоза, гроздовите околу него, го карактеризираат богот на виното, а тоа може да се види и од написот на постаментот на кој стои скулптурата. Текстот на базата е нецелосен и се претпоставува дека се работи за завет кон царот Хадријан.

Лозарството и сточарството биле главни занимања на населението во целиот тиквешки крај за што ни зборуваат и неколкуте случајни откритија на двојни камени корита, изработени во камен-живец, а биле користени на поголем број локалитети кои и денес претставуваат значајни лозарски реони во овој крај (Долни Дисан, Белград, Раец, Ракле). Познато е дека ваквите двојни корита биле користени за гмечење и цедење на грозјето во овие лозарски подрачја.

Многу значаен предмет кој го потврдува култот кон грозјето и виновата лоза во областа Тиквеш е мермерната вотивна плоча пронајдена во месноста Ума во близина на Кавадарци. Станува збор за многу успешно изработена култна икона „Баханалија“ или релјефна претстава изработена во бел мермер во чест на богот на грозјето и виното - Бахус.





Сл.3. Постамент за споменик од археолошкиот локалитет Стоби со претстава на грозје и винова лоза

Во Музејот на Општина Неготино се наоѓа фрагмент од една поголема Баханалија, на која е претставен богот Бахус во придружба на две менади, накитени со грозје, во момент на разиграност, опиеност и опуштеност.



Сл.4. Мермерен фрагмент со претстава на пехар и грозје од локалитетот Стоби

Во близина на селото Долни Дисан во месноста Белград кај Калина Чешма постои вила рустика од римски период, а сè уште може да се види големото двојно корито изработено од камен-живец, кое на долниот дел има отвор.

#### **1.1.1.2. ЛОЗАРСТВОТО ВО ОБЛАСТА ТИКВЕШ ВО РАНИОТ СРЕДЕН ВЕК**

Значајни сознанија за развојот на лозарството во Македонија и областа Тиквеш во текот на XI и XII век ни дава Теофилакт Охридски во своите писма. За обработка на лозовите површини, како што смета Теофилакт, се користеле разновидни алатки, пред сè мотика и дикели. Исто така бил употребуван и крупен добиток, севгар волови. Во областа Тиквеш, каде лозарството се одгледувало со векови, имало многу убави лозови насади од чие грозје се правело многу убаво тенко црвено вино.

##### **1.1.1.2.1. Обработка на лозјата во раниот среден век**

Одгледувањето на виновата лоза во средниот век барала многу повеќе работа, знаење и искуство. За да се докаже ова е потребно да се објаснат сите работи што земјоделецот требало да ги изведе на своето лозје.

Од постоечките документи и материјали се гледа дека се продавало бело и црно вино, па според тоа постоеле два вида на грозје, бело и црно.

##### ***Кроење на виновата лоза***

Во зависност од тоа каде се наоѓало лозјето, која сорта била застапена во тоа време, биле познати два начина на кроење на виновата лоза.

Првиот начин на кроење на виновата лоза се вршел секоја година рано напролет, така што кроењето се вршело ниско до пењушката, при што избивале поголем број ластари кои не биле многу долги, ниту пак дебели.

Во вториот случај лозата се пуштала најнапред да израсне до извесна должина и да зајакне, па дури тогаш била кроена, така што нејзините прачки биле на подолго растојание од пењушката. Двата начина на кроење биле застапени пошироко во областа Тиквеш.

##### ***Подготовка на земјата за садење на лозје рилање – трапање***

Една од значајните работи при садењето на ново лозје била рилањето или трапањето на земјата, операција која била и најтешка и најскапа во целиот процес на оформување на новото лозје. Оваа операција се изведувала со помош на трнокоп и еден вид на лопата за рилање.

Подготовките на земјата за ново лозје, односно рилањето се вршело по есенските дождови за да биде завршено во текот на јануари и февруари, бидејќи веќе во март се вршеле подготовките за негово садење.

### ***Ѓубрење на лозјето***

Длабоко ископаната земја била само еден услов за добро напредување на виновата лоза. За да се обезбеди побрз раст на виновата лоза, а исто така и добар род, требало добро да се наѓубри земјата. За ѓубрење на лозјата најчесто се употребувале овчо, козјо или ѓубре од крупните домашни животни, коњи, маски, магариња, крави итн. Земјоделците лозари од областа Тиквеш многу добро знаеле каква полза има земјата од добро наѓубрените површини, па затоа веднаш по рилањето ја наѓубрувале земјата.

### ***Садење на виновата лоза***

Садењето на виновата лоза во зависност од местоположбата на земјиштето се извршувало од крајот на февруари до крајот на април. За разлика од рилањето на виновата лоза, садењето на лозјето не претставувало некоја тешка работа. Благодарение на природните особености на лозата, садењето било извршувано со лозови прачки со веќе оформен корен или пак без него. На лозарите уште во средниот век им било добро познато дека за да се скрати времето на чекање (три години до првиот род) треба да се расадат прачките во однапред подготвени расадници, каде лозовите прачки формирале корен.

### ***Копање на виновата лоза***

Според одредбите на Которскиот кодик во XIV век се вршеле две копања на лозјето. Првото започнувало во април и се вршело до средината на мај, а второто започнувало во средината на јуни и завршувало до средината на јули. Копањето се вршело со помош на мотика и со дрвено рало.

### ***Поткршување***

Поткршувањето на виновата лоза, исто така, била една од значајните лозарски операции. Целта на поткршувањето (спатрање) била да се спречи поголемото израснување на ластарите на виновата лоза. Поткршувањето се вршело во текот на мај, јуни, па сè до средината на јули. Поткршувањето на виновата лоза во средниот век се сметало за стручна работа, па затоа оваа операција ја извршувале само мажи за кои се сметало дека подобро го познаваат тоа.

#### 1.1.1.2.2. Лозарството во областа Тиквеш во текот на XVI век

Во првата половина од XVI век Тиквешката нахија се наоѓала и понатаму во рамките на Солунскиот санџак. Во тоа време во рамките на овој санџак се наоѓале нахиите: Кратово, Штип, Кочани, Негоричане, Струмица, Тиквеш, Мелник и Горна Кресна.

Пописот кој во Тиквешката нахија бил извршен во периодот од 1570 до 1573 година ни кажува дека во оваа нахија виновата лоза била една од најзастапените земјоделски култури. Површини со винова лоза се споменуваат во селата: Долна Бошава, Страгово, Чемерско, Барово, Марена, Демир Капија, Пепелиште, Возарци, Грбавец, Шивец, Дебриште, Дреново, Прждево, Глишиќ, Кавадарци, Неготино и други места.

За да видиме во кое село колку било развиено лозарството во Тиквешката нахија, која во својот состав имала 133 села, од пописниот тефтер ќе ги издвоиме следните неколку села каде што данокот за лозје е претставен како ушур за шира, која пак за христијанското население изнесувала за 1 медра шира 6 акчиња (табела 1).

Табела 1. Годишно производство на вино во областа Тиквеш (1570-1573)

<b>СЕЛО</b>	<b>МЕДРИ</b>	<b>АКЧИЊА</b>
Долна Бошава	342	2052
Горна Бошава	150	900
Чемерско	315	1890
Клиново	200	1200
Мрежичко	236	1416
Хохово	1000	6000
Ваташа	900	5400
Марена	100	600
Долни Дисан	900	5400
Кавадарци	100	600
Неготино	260	1560
Прждево	35	4410
Сопот	1100	6600
Вешје	750	4500
Бесвица	420	2520
Тремник	230	1380
Моклиште	410	2460
Бегниште	160	960
Ресава	350	2100
Бистренци	500	3000
Тимјаник	550	3300
Мрзен Ораовец	500	3000
Барово	467	2802

Дабниште	215	1290
Конопиште	160	960
Страмашево	200	1200
Злешево	540	3240
Шешково	150	900
Возарци	180	1080
Драгожел	200	1200
Бојанчиште	50	300
Дрчевица	100	600
Глишиќ	200	1200
Драдња	180	1080
Страгово	100	600
Бохула	150	900
Градиште	35	210

Во Тиквешката нахија, која во својот состав имала 133 села, во помала или поголема мера лозарството било една од водечките култури во земјоделското производство. Само во 1573 година во Тиквешката нахија се произведени 19.040 медри вино во вредност од 114.300 акчиња. Иако големината на медрата не може точно да се утврди и да се спореди со денешните мерни единици (според едни податоци 1 медра била еднаква со една половина од словенското ведро), сепак може да се каже дека во втората половина на XVI век лозарството не само што било водечка гранка, туку била и една од најдоходовните.

#### **1.1.1.3. Лозарството во областа Тиквеш кон крајот на XVIII и почетокот на XIX век**

Во овој период лозарството било најразвиено во четири региони во Македонија и тоа:

1. Солунската рамнина
2. Пелагонија (Лерин–Кожани)
3. Тиквеш и Раец
4. Во ридските предели на Мелник

Вака силниот развој на оваа култура во областа Тиквеш бил поштеден од првиот налет на филуксерата која во 1878 година направила огромни штети на лозовите плантажи во Србија, а неколку години подоцна во 1883 година истата болест направила пустош на лозовите насади во Бугарија. Еве како изгледа производството на грозје во некои региони во Македонија во овој период (табела 2)

Табела 2. Годишно производство на грозје во областа Тиквеш во XVIII век

Каза	Количина на грозје (оки)
Тиквешка каза	4 000 000
Струмичка каза	1 200 000
Гевгелиска каза	2 500 000
Скопска каза	700 000
Кратовска каза	1 500 000
Кумановска каза	800 000
Тетовска каза	500 000
Гостиварска каза	1 200 000
Штипска каза	2 500 000
Радовишка каза	300 000

Во почетокот на XIX век виновата лоза претставувала една од најраспространетите култури во областа Тиквеш. Добро обработуваните лозови насади давале големи количини на квалитетно грозје, што било предуслов за произведување на квалитетно вино. Во овој период големи површини на земја во овој крај се посадени со винова лоза, а произведените вино и ракија од овој регион биле надалеку прочуени. Некои сорти на црно тиквешко вино според квалитетот биле споредувани со слични сорти вино од Бургундија и од Бордо.

#### **1.1.1.4. Винарската визба „ТИКВЕШ” на семејството Велкови (1885)**

Семејството Велкови од Кавадарци уште во првата половина на XIX век било меѓу најголемите производители и трговци на грозје во областа Тиквеш. Трговијата со грозје ја вршеле со карвани, меѓутоа честопати кога требало да се извезува вино и ракија за Солун биле користени сплавовите кои ги правеле селаните од село Клиново и од селото Возарци. Натоварени со разновидна стока по Црна и Вардар пловеле до Солун. Хаџи Пане Велков и неговиот син во 1885 година, по изградбата на железничката линија Белград–Скопје–Солун, во центарот на Кавадарци ја формираат првата поголема винарска визба во Кавадарци - „Тиквеш“. Местоположбата била во близина на денешната општинска зграда. Објектот располагал со вкупна површина од 1.200 м<sup>2</sup>, а над него била изградена винарска меана, која работела во рамките на винарската визба.

Во првите години по основањето на винарската визба, таа работела со преработка на 50 до 80.000 килограми грозје, но со текот на времето и како резултат на побарувачката нејзиниот капацитет се зголемувал и изнесувал од 250 до 300.000 килограми грозје.

Голем подем винарската визба „Тиквеш“ направила во почетокот на XX век, кога со неа раководи еден од синовите на Ристо Велков, Александар, кој успеал од неа да направи една од најголемите и најпознатите во целиот тиквешки крај. Во 1912 година Александар Велков склучил договор за соработка со познатата фирма „Метакса“ за производство на алкохолни пијалаци од Солун.

Винарската визба „Тиквеш“ во почетокот започнала со скромна опрема, но како времето одминувало, започнале постепено со осовременување на опремата. Биле купени филтри, пумпи за преточување, виномери, широмери, муљачи и друга опрема. За правење на ракија и други жестоки пијалаци биле купени два казана. Едниот поголем со капацитет од 1.800 килограми наречен „султан“ и друг помал од 600 килограми.

Семејството Велкови за потребите на винарската визба располагало со сопствени лозови насади со површина од 70 декари, меѓутоа тие не биле доволни да ги задоволат капацитетите на подрумот, па затоа дополнително биле откупувани уште 100 до 150.000 килограми грозје. Плаќањето на грозјето се вршело веднаш по мерењето, покрај другото и од суеверие - ако не било платено виното можело да скисне.

Винарската визба на семејството Велкови била една од првите поголеми работни организации во Кавадарци, која постојано вработувала дваесетина работници, додека таа бројка за време на откупот и преработката на грозјето се зголемувала и барала ангажирање на уште дваесетина работници.

#### **1.1.1.5. Формирање на Винарското претпријатие „ТИКВЕШ“**

Веднаш по завршувањето на Втората светска војна (по ослободувањето на земјата), новата власт прави напори за окрупнување на производството на грозје, вино и ракија во Македонија. Така во Кавадарци во текот на 1946 година била формирана лозова економија „Бел камен“. Во 1947 година е формирано Винарското претпријатие „Тиквеш“, за производство на вино, ракија и други алкохолни пијалаци, а дирекцијата на ова претпријатие се наоѓала во Скопје.

Во 1947/1948 година започна изградбата на модерна и современа винарска визба „Тиквеш“ во Кавадарци. Визбата беше изградена на западниот дел од градот, а првите количества на грозје во новоизградените преработувачки капацитети беа примени во 1951 година во износ од 35 вагони грозје. Во првите години сместувачките капацитети на винарската визба беа скромни и изнесуваа 300 вагони грозје.

Во 1948/1949 година биле формирани и други лозаро-винарски задруги во Кавадарци и во околните тиквешки села. Подоцна, со реорганизацијата,

најголемиот дел од овие задруги заедно со нивните лозови површини беа припоени кон Лозаро-винарското претпријатие „Тиквеш“.

Најголеми зафати во делот на сместувачките капацитети на комбинатот „Тиквеш“ се направени во 1947, 1948, 1956, 1966, 1972, 1974, 1978, 1982 година. Во 1984 година Винарската визба „Тиквеш“ располага со 5.400 вагони сместувачки капацитети за вино и други алкохолни пијалаци.

#### **1.1.1.6. Винарската визба на југословенскиот крал Александар Караѓорѓевиќ во Демир Капија**

Во 1927 година кралот на Југославија Александар Караѓорѓевиќ во Македонија испратил една група експерти, со цел да пронајдат pogodно место за подигање на винарска визба. Меѓу повеќето посочени места во општините Кавадарци, Неготино и Гевгелија, како најпогодно за формирање на земјоделско стопанство и винарска визба му ја предложила земјата во селото Бања меѓу реките Бошава и Вардар. Кралот Александар Караѓорѓевиќ во 1928 година го откупил од Усни-бег и Мехмед-бег земјиштето со површина од 2.700 хектари за сума од 2.000 златни лири, и покрај тоа што некој богат жител од с.Бања понудил значително поголема сума на пари.

За управник на овој голем имот кралот го именувал Милош Леовац од Белград, кој на овој имот останал до крајот на својот живот. Веднаш по започнувањето со градежните работи во визбата биле набавени четири стаклени базени, направени во Австрија, за ферментација на грозјето. Во исто време од Србија биле набавени поголем број на дрвени буриња и бочви изработени од дабово дрво, со капацитет од 4.000 до 6.000 литри.

Во рамките на кралскиот имот била изградена и една луксузна вила „Кралица Марија“ пред чиј влез биле поставени две каријатиди (жени столбови), кои специјално биле изработени во Романија и донесени тука.

Во 1948 година со одлука на Владата на Народна Република Македонија кралскиот имот е национализиран, а за време на колективизацијата тој останал во рамките на Земјоделското стопанство „Демир Капија“. Подоцна винарската визба и кралскиот имот ги стопанисува 33 „Повардарје“ од Неготино, а по нивното паѓање во стечај ги купи фирмата „Агропин“ и сега се имот на семејството Еленови од Кавадарци.

Од 2003 година кралскиот имот е ставен под заштита на УНЕСКО, а тоа значи дека сегашните сопственици на имотот можат да ги реставрираат само оние објекти што не се во првата зона на заштита, а за вилата „Марија“е потребно да се добие посебна дозвола по поднесување апликација за нејзина реконструкција.



Во објектот каде што некогаш се чувало сеното, сега се направени две сали за дегустација, а од винарската визба веќе се произведуваат шест вида на вино под брендот „Вила Марија“ од кои пет црвени и едно бело.

#### **1.1.1.7. ЗИК „ПОВАРДАРЈЕ“ - Неготино**

ЗИК „Повардарје“ од Неготино заедно со Агрокомбинатот „Тиквеш“ од Кавадарци направија големи чекори за обнова и забрзан развој на лозарството и винарството во тиквешкиот крај. Комбинатот „Повардарје“ со своите површини се простира по средното течение на реката Вардар од неговата лева и десна страна. За обнова на уништеното лозарство во Неготинско, во 1930 година бил подигнат лозов расадник за производство на посадочен материјал на американска подлога.

Првата поголема лозова плантажа со површина од 170 ха е подигната во 1952 година во месноста Маренски Уши, која подоцна влезе во состав на земјоделското стопанство „Ило Виларов“ од Неготино. Во наредниот период, во 1954, 1955, 1956 и 1958 година се подигнати нови лозови насади – плантажи. Во 1963 година е формиран Земјоделско-индустриски комбинат „Повардарје“ – Неготино. Токму затоа во 1963 година во Неготино е изградена современа винарска визба со капацитет од 250 вагона. Во наредниот период винарската визба се проширува неколку пати, со што во 1983 година достигнува капацитет од 3.000 вагони грозје. Со тоа винарската визба во Неготино стана втора по големина визба во Македонија.

Во 1975 година во визбата е монтирана нова линија за полнење на виното во шишиња, а во 1985 година е изградено ново современо одделение, со нова линија од 5.000 шишиња на час.

Покрај ЗИК „Повардарје“ – Неготино, во Општина Неготино од големо значење беше основањето и делувањето на ЗИК „Венец“ - с. Долни Дисан. Овој комбинат е целосно лозарски, со сопствени површини од 350 ха.

### **1.2. Физичко-географски карактеристики на областа Тиквеш**

Помеѓу котлините во Македонија, кои по својата положба се разликуваат една од друга, Тиквешката Котлина се истакнува како засебна географска целина со своите геоморфолошки и антропогеографски особини. Со површина од 2.120 км<sup>2</sup>, областа Тиквеш зазема значителен дел од територијата на Република Македонија. Тиквешката Котлина е ограничена со планините: на југ, Мариовско-магеланските Планини, чиј венци изнесуваат до 1.700 метри.

Планинските висови на исток и на запад се исто така добро изразени. На запад од котлината се наоѓа планината Борила од 1.500 метри, а на југ се наоѓа планината Балија со 1.400 метри и Карадак со 750 метри височина. Вака врамената со планини Тиквешка Котлина од северната страна е пресечена од реката Вардар, а од западната страна од реката Црна, а преку средината на котлината минува реката Луда Мара).

Во потесна географска смисла, Тиквешката Котлина се простира: на север кај сливот на реката Брегалница, спрема селата Виничани и Ногаевци, потоа свртува над селата Градско и Долно Чичево, потоа над селата Сирково, Мрзен Ораовец, Фариш, Раец до селото Никодин со ридот Ножот до селото Топлица.

Западната граница на котлината почнува од месноста Топлица преку патот Градско - Прилеп до селата Раец и Дреново во правец на Тиквешкото Езеро. Ги опфаќа месностите на Сува Гора со атарот на селата Бегниште, Кошани и Дабниште. На југ областа продолжува над селата Ваташа, Моклиште, и висорамнината Витачево. Во овој дел е опфатена месноста Белград со селата Горни и Долни Дисан, Прждево и Демир Капија. Јужната страна завршува со селото Дрен.

Источната страна се движи преку реката Вардар во правец на селото Корешница, ја сече Липковска Река и оди спрема селата Брусник и Пепелиште, ја минува реката Вардар и железничката линија Скопје - Гевгелија до селото Уланици и завршува со утоката на реката Брегалница во Вардар.

### **1.2.1. Клима**

Климата има големо влијание врз развојот на виновата лоза, односно во родноста и квалитетот на грозјето. Климата како значаен фактор во развојот на виновата лоза ја сочинуваат: температурата на воздухот, сончевата светлина, влагата на воздушните струи кои делуваат во дадената област. Секој од овие фактори има свое влијание на виновата лоза, а резултатот од нивното влијание се гледа во порастот на лозата, степенот на зреење на грозјето и во создавањето на квалитетни состојки кои од грозјето преминуваат во виното.

Географската положба и релјефот на тиквешкиот крај претставуваат значаен фактор кој влијае врз севкупните климатски карактеристики. Тиквешкијата е област каде што се вкрстуваат и вршат влијание две зонални клими: континентална и медитеранска. Во помала мерка влијание врши и локалната планинска клима.

Влијанието на континенталната клима дејствува од север и продолжува по реката Вардар и Брегалница. Како резултат на нејзиното влијание имаме краткотрајни и прилично студени периоди.

Медитеранската клима, пак, доаѓа од југ од Егејското Море, по долината на реката Вардар, и како резултат на нејзиното влијание имаме благопријатни зими со релативно високи температури.

Влијанието на локалната планинска клима е ограничено и не доаѓа до поголем израз, а доколку до неа дојде истата посилено се чувствува во планинскиот дел од областа. Под дејство на овие климатски влијанија во овој регион е образувана посебна модификација на медитеранската клима. Како резултат на тоа, тиквешкиот регион е богат со разновиден растителен свет.

#### **1.2.1.1. Температура**

Виновата лоза е питомо растение кои може да вегетира и живее во екстремно високи температури во предели со топла клима, какви што можат да бидат температурите во областа Тиквеш. Овој реон спаѓа во доста топлите подрачја и овој фактор многу поволно влијае за развојот на лозарството. Средната годишна температура во Кавадарци изнесува 18,9°C, а во Демир Капија 19,5°C. Најтопли месеци во Кавадарци се јули и август, со средна месечна температура од 24,7°C, а најстуден е јануари со средна месечна температура од 1,5°C.

Тиквешкото виногорско подрачје се одликува со доста високи температури на воздухот, особено во летниот период од годината. Во Демир Капија на 22 јули 1952 година е регистрирана највисока температура во Република Македонија од 44,5°C, а во Кавадарци таа изнесувала 41°C. Апсолутниот минимум на воздухот во Кавадарци е забележан на 27 јануари 1952 година од -17°C, а во Демир Капија таа изнесувала -22°C.

Средниот број на летни денови во кои температурата на воздухот изнесува над 30°C за Демир Капија изнесува 68, а за Кавадарци е нешто помал.

#### **1.2.1.2. Врнежи**

Поголем дел од Тиквешкиот виногорски реон се одликува со мали количини на врнежи, а територијата околу Градско се смета за локалитет со најмалку врнежи на метар квадратен на територијата на Република Македонија. Средната количина на врнежи во Кавадарци изнесува 484 мм. Во Кавадарци најсушни се летните месеци јули и август, со средна месечна количина од 23 до 27 мм.

Просечните годишни денови со врнежи во Кавадарци изнесуваат од 63 до 112 дена. Ако вкупната сума на врнежи се подели со бројот на врнежливите денови, просечно доаѓа по 5 мм на еден врнежлив ден.

### 1.3. Геолошки карактеристики на областа Тиквеш

Геолошките карактеристики на областа Тивеш досега биле предмет на истражувања од страна на поголем број геолози, но сепак најкомплетен опис можеме да најдеме во трудовите на Rakićević и соработниците (1965) и Hristov и соработниците (1965). Врз основа на овие истражувања кои се направени во рамките на изработката на Основната геолошка карта на Република Македонија во областа Тиквеш, лито-стратиграфската секвенца го има следниов редослед (сл.5).

Најстарите формации имаат правец северозапад-југоисточно протегање (NW-SE) и припаѓаат на внатрешниот дел на вардарската зона. Најдолниот палеозојски (Pz) метаморфен комплекс е претставен со две серии и тоа: серија на амфиболски и амфиболско-хлоритски шкрилци со прослојци од мермери и серија на кварцно-серицитски и шкрилци со прослојци од мермери и филити. По раседните структури во вардарската зона, во форма на издолежени ленти и непрекинати леќи се појавуваат серпентинити. Крајниот југозападен дел од областа Тиквеш е претставен со мермери и доломити, веројатно со девонска старост.

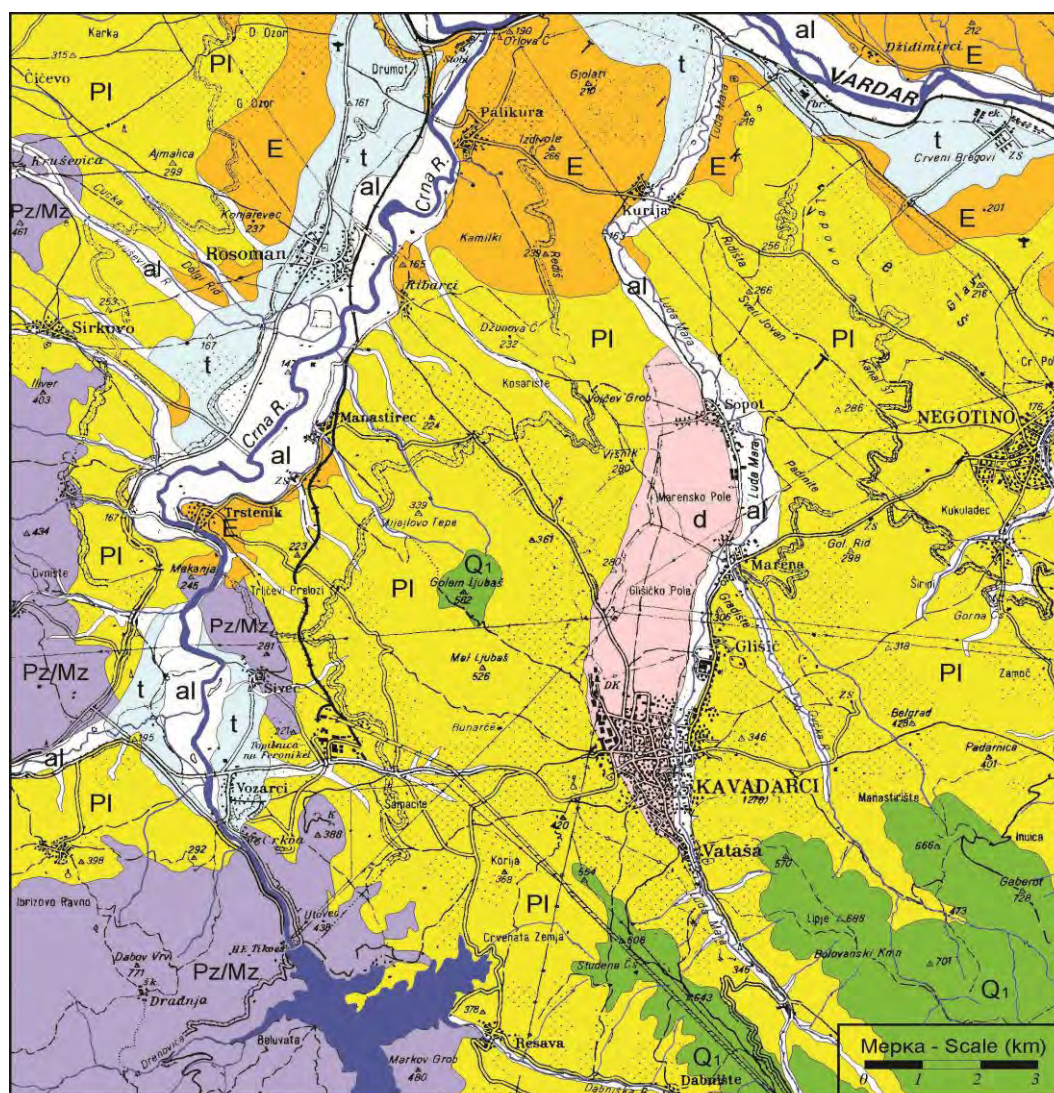
Преку серијата на палеозојските метаморфни карпи се развиени мезозојските (Mz) формации, главно од доцниот креден период. Туронските (K2) песочници, конгломерати и масивни варовници се простираат кон југозападниот и западниот дел од областа Тиквеш. Дијабазите и супмаринските изливи на спилити се чести и во подолните делови од оваа секвенција, каде исто така се појавуваат и помали маси од габрови. Палеозојските и мезозојските карпи опфаќаат речиси 39 km<sup>2</sup> во југозападниот и западниот дел од областа Тиквеш.

Комплексот од терцијарни и кватерни седименти го опфаќа поголем дел од областа Тиквеш. Горноеоценски (4E3) флишни седименти и жолти песочници се појавуваат по должината на долините на реките Вардар, Црна Река и Луда Мара, како и во мал дел од тиквешкиот басен. Овие седименти со длабочина и до 3.500 m опфаќаат околу 34 km<sup>2</sup> главно во северниот дел од областа Тиквеш.

Тиквешкиот басен го пополнуваат плиоценски (Pl) седименти, граничејќи се со реката Вардар на север и палеозојско-мезозојска формација, која се распростира во правец северо-запад - југоисток. Ова подрачје главно е претставено со серии од разновидни песоци. Овие серии се хомогени, содржат претежно жолт песок со ниска содржина на крупна песочлива глина (чакалесто песочливи глини) и финозрнест сив песочник, сиромашен со фосилни остатоци. Плиоценските (Pl) седименти покриваат најголем дел (околу 182 km<sup>2</sup>) од централниот дел на областа Тиквеш.

Југоисточно од Кавадарци се наоѓаа кватернарни (Q) пирокластични вулканити со туфови, бречи и агломерати, кои опфаќаа токолу 25 km<sup>2</sup>.

Кватернарниот период е претставен со делувиум (d), речни тераси (t) и алувиум (al). Делувијалните седименти ( $12 \text{ km}^2$ ) содржат груб материјал од околните карпи, измешан со глинесто-песочен материјал. По должината на реките Вардар, Црна Река и Луда Мара се формирани терасни седименти ( $23 \text{ km}^2$ ). Терасите содржат чакал, песок и глини. Алувијалните седименти ( $40 \text{ km}^2$ ) ги покриваат поплавните рамнини на реките Вардар, Црна Река и Луда Мара, и содржат главно песок и глина.



al	Холоценски алувиум (Holocene alluvium)
t	Холоценски речни тераси (Holocene river terraces)
d	Холоценски делувиум (Holocene diluvium)
Q <sub>1</sub>	Плеистоценски туф (Pleistocene tuff)
PI	Пиоценска песоклива серија (Pliocene sandy series)
E	Еоценска горна зона на флишот (Eocene upper flysch zone)
Pz/Mz	Област од Pz и Mz стени (Area of Paleozoic and Mesozoic rocks)

Слика 5. Геолошка карта на областа Тиквеш (Стафилов и др., 2008)

#### 1.4. Педогенетски карактеристики на областа Тиквеш

Педогенетските карактеристики на областа Тиквеш се прикажани врз основа на деталниот педолошки опис на присутните типови на почви (сл. 6).

##### 1.4.1. Автоморфни почви

**Литосоли** со профил од типот (A)-R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub> се развиени или слабо развиени почви со максимална длабочина на солумот од 20 см, формирани се на цврста или слабо распукана карпа. Овие почви имаат ниска продуктивна способност како резултат на плиткиот солум, високата содржина на скелет и ниска содржина на глина. Овие почви немаат значење за земјоделското производство.

**Регосоли** со профил од типот (A)-C, се образуваат на растресити седименти. Се формираат со забрзана ерозија на почвениот профил на претходно развиени почви и со иницијални процеси на педогенеза која води кон создавање на слабо развиен хоризонт (A). Овие почви се подложни на ерозија, така што се препорачуваат противерозивни заштитни мерки. Регосоли се карактеризираат со пониска плодност во споредба со соседните почви од кои настанале по пат на ерозија.

**Почвен комплекс од регосоли и литосоли** во областа Тиквеш се појавуваат во терените кои се одликуваат со поголем наклон, западно од Тиквешкото Езеро, во атарите на селата Дебриште, Камен Дол и Крушевица и северозападно до селото Долно Чичево.

**Почвен комплекс на литосоли, регосоли и рензини** многу често се забележува. Литосоли се забележуваат на највисоките делови од теренот. Многу често на површината каде има присуство на литосоли се забележува и појава на цврсти карпи. Регосоли се појавуваат на терените кои се одликуваат со малку поголем наклон, каде што по пат на ерозија солумот постепено се подмладува, додека рензините се појавуваат на порамните терени и во подножјето на ридиштата каде има појава на многу честа промена со регосоли и тоа на мали растојанија. Овој почвен комплекс е распространет во атарот на селото Дреново, потоа во атарите на селата Сирково, Камен Дол, Мрзен Ореовец, Дебриште и источно од населбата Градско на левата страна од реката Вардар.

**Почвен комплекс литосоли, регосоли и ранкери** се појавува на висорамнината Витачево во непосредна близина на Кавадарци. Литосоли и ранкерите се образувани врз основа од компактни вулкански туфови, а регосоли се образувани со еродирање на хумусно-акумулативниот хоризонт на ранкерите.



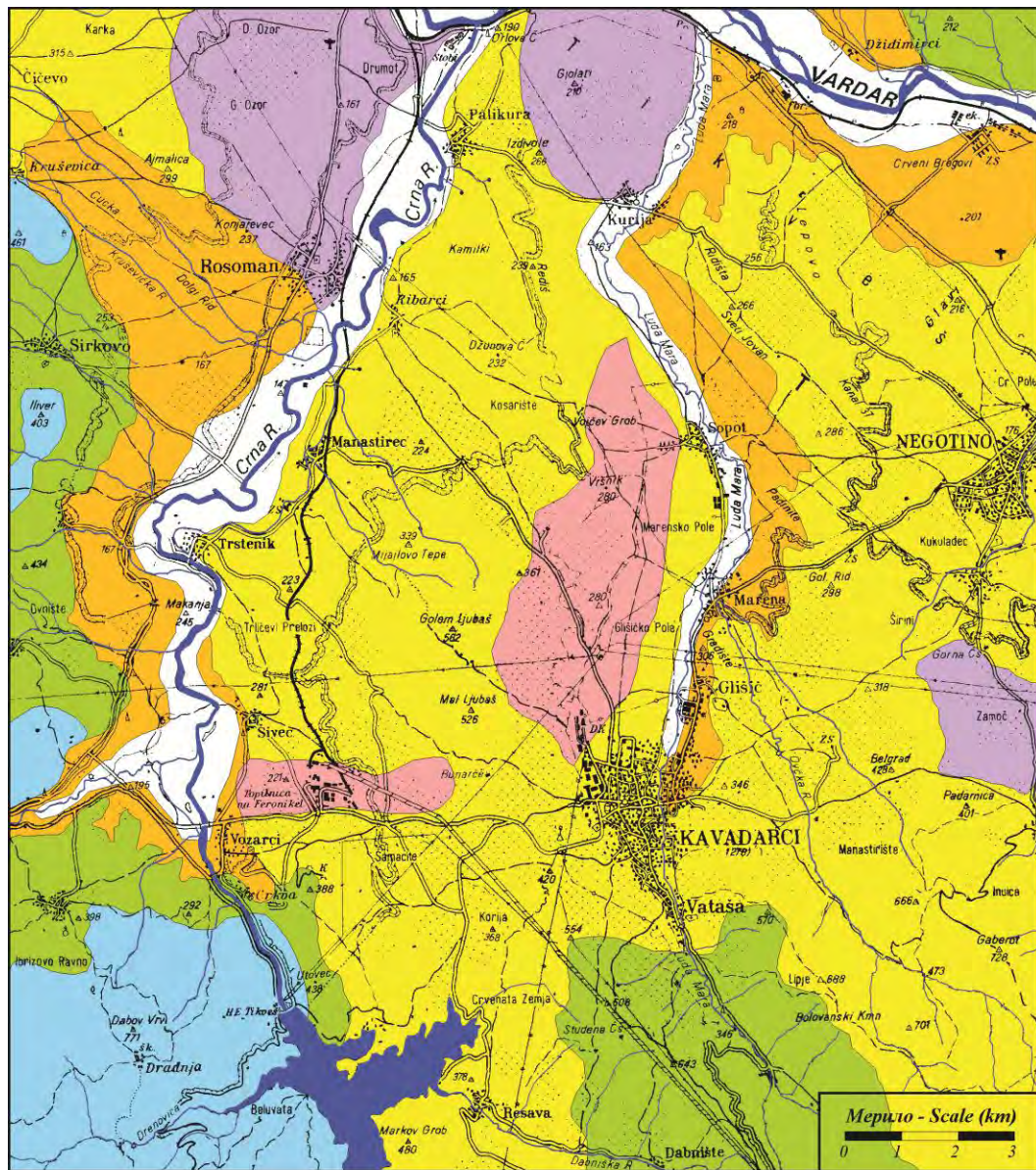
**Делувијално (колувијални почви)** се дефинирани како неразвиени и слабо развиени почви со можен (A) или Ap хоризонт. Имаат едноставна градба на профилот од типот (A)-C. Образувани се со еродирање и транспортирање на супстратот и почвите од повисоките терени со површинските води и со водите од поројните текови и со современа седиментација на така еродираниот материјал во подножните делови на теренот. Хоризонтот (A) содржи нешто поголема количина на хумус во споредба со хоризонтот (C), но сепак не постојат видливи знаци на образување на структурни агрегати. Делувијалните почви имаат голема хоризонтална и вертикална (по длабочина на профилот) хетерогеност на сите својства. Во споредба со алувијалните почви со кои граничат, имаат пониска продуктивна способност.

**Рензина** се почви со профил од типот A-AC-C. Се образуваат врз растресит силикатно-карбонатен супстрат со моличен хоризонт. Длабочината на хумусниот хоризонт изнесува до 40 см. Има темносива, темнокафеава до црна боја, со добро изразена структура. Карбонатите се појавуваат на површината или на извесна длабочина. Најголемиот дел од рензините интензивно се користат во земјоделството, а еден дел се и под пасишта. На карта се претставени како комплекс на рензини и регосоли и комплекс на литосоли, регосоли и рензини. Комплексот од рензини и регосоли зафаќа најголема површина од областа Тиквеш. Во околината на селото Долно Чичево се појавуваат и мали површини од циметни шумски почви и регосоли.

**Смолници** се почви образувани врз глинести седименти со повеќе од 30% на глина, што има дава својство на бабрење (сметити) или врз базични и ултрабазични карпи со чие распаѓање се добива поголема количина на глина. Смолниците во областа Тиквеш се развиени врз глинести терциерни седименти на слабобрановиден релјеф со мал наклон. Имаат тип на профил A-AC-C. Почвата содржи повеќе од 30% на глина и хоризонтот A има вертикални својства: пукнатини и карактеристична призматична структура. Хоризонтот A има длабочина поголема од 30 см, а хоризонтот AC е обично длабок 20-30 см. Во областа Тиквеш подрачјата под смолници се издвоени како самостоен почвен тип. Распространети се во непосредната околина на селата Рибарци, Трстеник и Возарци, како и северно од Кавадарци.

**Чернозем** е почвен тип на семиаридните степски региони со типичен моличен хоризонт A<sub>0</sub>, кој е подебел од 40 см и со преден хоризонт AC (25-30 см). Содржи CaCO<sub>3</sub> најчесто од површината и во долниот дел на хоризонтот A или AC. Хоризонтот A има добро изразена стабилна зрнеста структура. Во областа Тиквеш черноземите најчесто содржат карбонати од површината, а во дел од профилите се промиени до извесна длабочина во

солумот. Черноземите се издвоени како посебни педолошки единици (сл.6) северно од селото Росоман, а помали површини се наоѓаат источно од селото Паликура и помеѓу селата Тимјаник и Долни Дисан.



	Алувијални почви (Fluvisol)
	Делувијални почви (Delluvial soil)
	Комплекс на литосоли - регосоли (Complex lithosol - regosol)
	Комплекс на регосоли - литосоли (Complex regosol - lithosol)
	Комплекс на рендзини - регосоли (Complex rendzina - regosol)
	Чернозем (Chernozem)
	Smolnica (Vertisol)

Слика 6. Педолошка карта на областа Тиквеш (Стафилов и др., 2008)



**Циметни шумски почви** се почви со профил од типот Ap-(B)-C или Ap-(B)C-C. Се одликуваат со камбичен хоризонт (B), кој лежи меѓу хоризонтите A и C. Камбичниот хоризонт (B) секогаш содржи повеќе глина од хоризонтот A. Тој е позбиен, со намалена капиларна порозност, намалена стабилност на структурните агрегати и намалено водопропуштање. Производната способност на овие почви не е голема.

#### **1.4.2. Хидроморфни почви**

**Алувијалните почви** се современи (рецентни) речни или езерски наноси на слоеви, а можат да имаат и хоризонт (A) или (Ap), па дури и G. За разлика од делувијалните почви се одликуваат со добра сортираност. Суспендираниот материјал од кој се образуваат овие почви има хетероген минералошко-петрографски состав. Според механичките својства, тоа се лесни почви. Макроструктурата е слабо изразена и затоа физичките својства зависат од механичкиот состав. Имаат добар воден, воздушен и топлотен режим. Тоа се многу плодни почви и на нив се одвива интензивно земјоделско производство. Застапени се како самостоен почвен тип по течението на реките Вардар, Црна Река и Луда Мара.

## **2. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРАТА**

Литературни податоци кои се однесуваат на геолошките, геохемиските, педолошките, геоморфолошките, како и антрополошките карактеристики на областа Тиквеш можат да се најдат во бројни публикации кои се направени во изминатиот период.

### **2.1. Преглед на досегашните истражувања**

Резултати кои се однесуваат на определување на застапеноста на елементите во траги во вината кои се произведени во винариите во областа Тиквеш, како и во останатите вински региони во Република Македонија можат да се најдат во трудовите на: Julijana Cvetkovic, Sonja Arpadjanb, Irina Karadjova, Trajce Stafilov. (2002), Trajče Stafilov, Irina Karadjova (2009), Irina Karadjova, Julijana Cvetkovic, Trajce Stafilov, Sonja Arpadjan (2007), Irina Karadjova, Sonja Arpadjan, Julijana Cvetkovic and Trajce Stafilov (2004), Julijana Cvetković, Trajče Stafilov, Dragan Mihajlović (2001), Krste Tasev, Irina Karadjova, Sonja Arpadjan, Julijana Cvetkovic, Trajce Stafilov (2004, 2006, 2005). Исто така, резултати кои се однесуваат на геолошките, педогенетските, како и геохемиските карактеристики на реонот на Тиквеш и неговата поширока околина можат да се најдат во трудовите на: Blazo Boev *et al* (2005) и Trajce Stafilov *et al* (2008).

### 3. ЦЕЛИ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО

Во магистерскиот труд со наслов „ГЕОХЕМИСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ВИНА ПРОИЗВЕДЕНИ ВО ДОМАШНИ УСЛОВИ ВО ОБЛАСТА ТИКВЕШ“

како основни цели кои се поставени во истражувањето се:

- Да се дефинираат геохемиските карактеристики на вината кои се произведени во домашни услови во областа Тиквеш преку изработка на геохемиски анализи на застапеноста на главните елементи (Al, Ca, K, Mg, Fe) и елементите во траги (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Sr, V, Zn), со примена на методите на ICP-AES и методата на електротермалната спектрометриска атомска апсорпција (ETAAS).
- Да се изврши определување на застапеноста на главните елементи и елементите во траги во почвите кои потекнуваат од лозјата од кои се произведени вината кои се предмет на геохемиски истражувања.
- Да се направи статистичка корелација помеѓу добиените резултати од геохемиските испитувања на вината и геохемиските испитувања на почвите и да се утврдат евентуалните корелации, доколку постојат.
- Да се направи статистичка корелација помеѓу застапеноста на елементите во траги во вината кои се произведени во домашни услови во областа Тиквеш и вината кои се произведени во винарските визби кои постојат во областа Тиквеш и во Република Македонија.
- Да се направат истражувања со примена на методите на изотопната геохемија (изотопи на стронциум  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) и добиените податоци да се споредат со другите вински региони во Европа, за да се дефинира потеклото на вината од областа Тиквеш.

### 4. МЕТОДИ НА ИСТРАЖУВАЧКАТА РАБОТА

Истражувањата кои се дефинирани со целите на истражување во овој магистерски труд се реализирани преку примена на соодветни методи на истражување, а кои во основа се:

#### 4.1. Теренски методи на истражување

Теренските методи на истражување претставуваат многу важна истражувачка активност од која во многу зависат и понатамошните истражувачки резултати, а секако и изведувањето на завршните заклучоци. Во оваа магистерска работа овие методи се преименети во целост во насока на:

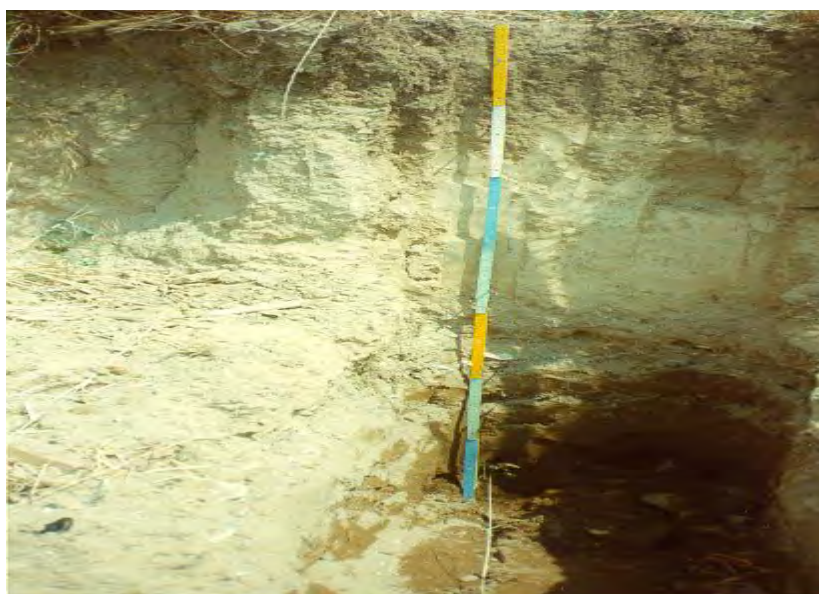
- детален увид на теренот кој е предмет на истражување,
- изработка на план за теренски активности,

- собирање на примероци од почви со истовремено GPS позиционирање, пакување на пробите и нивно обележување,
- фотографирање на изработените профили во почвените хоризонти од кои се собрани примероците,
- евидентирање на сопствениците на лозови насади од чии лозја се собрани примероци од почви и примероци од вина,
- собирање на примероци од вина кои се произведени во домашни услови, пакување, евидентирање.

#### **4.1.1. Земање на примероци од почва**

Земањето на примероците од почва е направено во согласност со општоприфатените методологии за работа, како што е методологијата FOREGS (методологија за изработка на Геохемиската карта на Европа). Во согласност со оваа методологија на работа се пристапи кон следново:

- Изработка на педолошки профил за детална анализа на параметрите на педолошкиот профил. Заа таа цел се изработи профил во длабочина од 1,5 метри на кој детално се согледаа сите потребни елементи кои се неопходни при земањето на почвени проби од аспект на определба на застапеноста на макроелементите и елементите во траги (сл.7).
- Земање на примероци од почви во длабочина од 40 см, како најоптимален хоризонт кој е важен за детерминација на застапеноста на макроелементите и елементите во траги (сл. 8).
- Секоја проба од почва претставува збир на пет поединечни проби кои се земени на растојание од 10 метри од централната точка (сл. 8).



Слика 7. Изработка на педолошки профил



Слика 8. Земање на поединечни проби од почви

## 4.2. Лабораториски методи на истражување

За реализација на поставените цели, во магистерскиот труд се применети следниве методи на лабораториски истражувања:

- подготовка на пробите од почва и вино за геохемика определба на застапеноста на макроелементите и елементите во траги (ISO-14507);
- подготовка на пробите од почва и вино, согласно со ISO-11466;
- определување на макроелементите и елементите во траги со примена на методите на ICP-AES И ETASS.

### 4.2.1. Инструментација

Елементите кои се истражуваат се анализирани преку примената на атомската емисиона спектрометрика метода со двојна плазма (AES-ICP) и методата на електротермална спектрометрика атомска апсорпција (ETAAS). Со методата на AES-ICP следниве елементи беа истовремено мерени: Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, V и Zn. Концентрацијата на As, Cd, Co, Cr, Ni и Pb во примероците од вино беа пониски од ограничувањата на детекција од AES-ICP и заради тоа беа анализирани со ETAAS. Инструментите од типот на: Varian 715-ES Series ICP Optical Emission

Spectrometer (Varian, USA) и Zeeman ETAAS Varian SpectrAA-640Z се користеа за анализата. Оптималните инструментални параметри за двете техники се дадени во табелите 3 и 4.

Табела 3. Инструменти и услови за работа за ICP-AES систем (Varian, 715ES)

<b>RF Generator</b>	
Operating frequency	40.68 MHz free-running, air-cooled RF generator
Power output of RF generator	700–1700 W in 50 W increments
Power output stability	Better than 0.1%
<b>Introduction Area</b>	
Sample Nebulizer	V- groove
Spray Chamber	Double-pass cyclone
Peristaltic pump	0-50 rpm
Plasma configuration	Radially viewed
<b>Spectrometer</b>	
Optical Arrangement	Echelle optical design
Polychromator	400 mm focal length
Echelle grating	94.74 lines/mm
Polychromator purge	0.5 L min <sup>-1</sup>
Megapixel CCD detector	1.12 million pixels
Wavelength coverage	177 nm to 785 nm

<b>Conditions for program</b>					
RFG Power		<b>1.0 kW</b>	<b>Pump speed</b>		25 rpm
Plasma Ar flow rate		<b>15 L min<sup>-1</sup></b>	<b>Stabilization time</b>		30 s
Auxiliary Ar flow rate		1.5 L min <sup>-1</sup>	Rinse time		30 s
Nebulizer Ar flow rate		0.75 L min <sup>-1</sup>	Sample delay		30 s
Background correction		Fitted	Number of replicates		3
Element	Wavelength	Element	Wavelength	Element	Wavelength
Al	396.152 nm	Cr	267.716 nm	Na	589.592 nm
As	188.980	Cu	324.754 nm	Ni	231.604 nm
Ba	455.403 nm	Fe	238.204 nm	Pb	220.353 nm
Ca	370.602 nm	K	769.897 nm	Sr	407.771 nm
Cd	226.502	Mn	257.610 nm	Zn	213.857 nm
Co	230.786 nm	Mg	279.553	V	292.401



Табела 4. Оптимални инструментални параметри за ETAAS одредување од Varian SpectrAA-604Z

Parameter	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb
Wavelength	193.7 nm	228.8 nm	242.5 nm	357.9 nm	232.0 nm	283.3 nm
Spectral width slit	0.2 nm	0.5 nm	0.2 nm	0.2 nm	0.2 nm	0.5 nm
Calibration mode	Peak area					
Lamp current	10.0 mA	4.0 mA	7.0 mA	7.0 mA	4.0 mA	5.0 mA
DRY						
Temperature	120 °C	120 °C	120 °C	120 °C	120 °C	120 °C
Ramp time	55 s	55 s	55 s	55 s	55 s	55 s
Hold time	-	-	-	-	-	-
PYROLYSIS						
Temperature	1400 °C	250 °C	750 °C	1000 °C	900 °C	200 °C
Ramp time	10 s	5 s	5 s	10 s	5 s	5 s
Hold time	37 s	22 s	22 s	30 s	22 s	22 s
ATOMIZING						
Temperature	2600 °C	1800 °C	2300 °C	2600 °C	2400 °C	2100 °C
Ramp time	0.6 s	0.8 s	1.1 s	1.2 s	1.1 s	1 s
Hold time	2 s	2 s	2 s	2 s	2 s	2 s
CLEANING						
Temperature	2600 °C	1800 °C	2300 °C	2600 °C	2400 °C	2100 °C
Time	2 s	2 s	2 s	2 s	2 s	2 s
Ramp time	-		-	-	-	-
SHEATH GAS	Argon					

#### 4.2.2. Реагенси и стандарди

Stock solutions (11355-ICP Multi Element Standard IV, Merck) на 23 елементи со концентрација од 1.000 mgL<sup>1</sup> беше искористено за понатамошно растворање. Подготвени се условите за работа, според условите за

растворање со 1 molar азотна киселина. Сите хемиски реагенси се од аналитичка категорија: хидро-флуорна киселина p.a. (Fluka, Germany); perchloric acid p.a. (Alkaloid, Macedonia); хидро-хлорна p.a. (MERCK, Germany) и азотна киселина p.a. (MERCK, Germany).

Садовите што се користат беа претходно измиени со миење за 24 часа секој во сразмер 1 дел  $\text{HNO}_3$  и 3 дела  $\text{HCl}$ , проследени со плакнење со двојно дестилирана вода.

#### **4.2.3. Примерок од почва и подготовка на примерокот од почва**

Сите примероци од почва беа сушени со воздух. Целиот материјал беше раширен во слој не подебел од 15 mm, на подлога која не апсорбира влага од почвата и не предизвикува контаминација. Важно е тоа дека беше избегната директна сончева енергија. Ако примероците се исушат во грутки, потребно е да се раздробат. Пред раздробување, треба да се отстранат камењата, остатоците од стакло и ѓубре кои се поголеми од 2 mm преку просејување или рачно. Треба да се внимава да се минимизира делот од материјал на одделните камења. По сушењето, примероците од почва се дробат и толчат.

#### **4.2.4. Процедура за подготовка на примероци од почвата за**

##### **хемиска анализа**

Точна тежина од 0,500 g од смелениот примерок од почва и поставен во тефлонски сад за дигестија, се додава 10 mL азотна киселина. Садот се поставува на азбесна плоча на  $100^\circ\text{C}$  и се додава околу 1 mL од остатокот од азотната киселина. Се забележува дека неколку последователни додавања на азотна киселина може да бидат неопходни додека емисијата не престане да се оттргнува од целата органска материја. По последното додавање на азотната киселина, се отстранува садот од топлатата плоча и се лади на собна температура пред да се направи дигестија.

По оладувањето се додаваат 10 mL хлороводородна киселина и 3 mL од перхлорна киселина. Се загрева смесата на топла плоча додека да се згусти и да престане испарувањето на перхлорната киселина и силициум тетрафлуорид. Не треба да се дозволи смесата целосно да се исуши. Садот се трга од топлатата плоча и се лади, се додаваат 2 mL хлороводородна киселина или 2 mL азотна киселина и околу 5 mL вода за да се разблажи остатокот. Се пренесува растворот квантитативно во 50 mL волуметриско шише и се полни до обележувањето и добро се промешува.

#### **4.2.5. Постапки за подготовка на примерок вино**

Примерокот од вино (15,0 mL) се става во кварцна печка и полека се додава етанол, сè додека примерокот не достигне волумен од 8 mL. Потоа квантитативно се става во 25 mL волуметриско шише и се стабилизира со концентрирана HCl.

## 5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 5.1. Геохемиски испитувања на почви

Резултатите кои се добиени со испитувањето на застапеноста на макроелементите и елементите во траги во почвите кои се земени од областа Тиквеш, како и застапеноста на макроелементите и елементите во траги во вината кои се произведени од грозје кое е произведено на истите површини од каде потекнуваат почвените проби се прикажани во Табелата 9.

Табела 9. Застапеност на макроелементи и елементи во траги во почви од областа Тиквеш (ICP-AES, ETASS, во mg/kg)

Proba	Sorta na vino	Reon-atar	Primeroci od pocvi	Al (mg/kg)	As (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Cd (mg/kg)
I-1/2	Kratosija/Smederevka	Debriste-Ramniste	latt 41.459362° / long 21.895683°	29136	14,6	250,5	18912	0,1
I-5	Burundec	Glisicki Atar	latt 41.460129° / long 22.014170°	21881	13,8	341,3	15755	0,1
I-6	Smederevka	Poroj(Nad Otpad)	latt 41.453508° / long 21.997288°	39775	12,5	425,3	49579	0,3
I-7	Smederevka	Drenovo	latt 41.432973° / long 21.881231°	29673	17,0	265,5	39903	0,1
I-8	Kratosija	Drenovo	latt 41.432892° / long 21.889044°	24341	4,8	235,5	83053	0,3
I-9	Burundec	Sirkovo	latt 41.445288° / long 21.907220°	35846	11,5	244,9	11531	0,1
I-10	Rizling	Ribarci	latt 41.507803° / long 21.976810°	37994	11,5	282,9	70535	0,1
I-11	Kratosija	Goligaz	latt 41.445470° / long 21.986805°	32709	1,2	460,4	35912	0,2
I-12	Vranec	Ovcka Reka	latt 41.436889° / long 22.054705°	27095	14,7	274,8	18722	0,2
I-13	Smederevka	Kuri-Lazarica	latt 41.521023° / long 22.023823°	31059	9,9	299,6	48398	0,2
I-14 mk	Kaberne	Sopotsko	latt 41.483175° / long 22.043180°	18543	14,7	405,1	9140	0,2
I-14 ck	Kaberne	Sopotsko	latt 41.483175° / long 22.043180°	17978	14,0	266,3	15108	0,5
I-15	Smederevka	Krivi Dol Resava	latt 41.403094° / long 21.977884°	39148	10,1	233,2	85519	0,4
I-16	Kratosija	Kalnica	latt 41.421496° / long 22.021953°	39346	8,6	374,3	30745	0,1
I-17	Smederevka	Korija-Resava	latt 41.409952° / long 21.977952°	44972	25,4	319,3	62644	0,1
I-18	Kaberne	Sopot	latt 41.508380° / long 22.006101°	32424	17,1	422,9	25952	0,1
I-19	Belan	Kopacot	latt 41.418623° / long 22.003520°	41469	14,1	357,6	65030	0,0
I-20/21	Kratosija/Sardone	Kurii	latt 41.527615° / long 22.005905°	20671	83,0	526,8	11124	0,1
I-22	Smederevka	Gradevica	latt 41.393553° / long 21.986142°	42465	13,0	320,7	71886	0,1
I-23/26	Smederevka/Stanosina	Dabniste	latt 41.384672° / long 22.006563°	23555	78,0	445,0	19955	0,1
I-24	Vranec	Begniste	latt 41.358727° / long 21.994742°	19333	12,8	236,4	17513	0,1
I-25	Merlo	Krnjevo-Plostovo	latt 41.310944° / long 22.125286°	30501	9,5	200,0	20254	0,0
I-27	Kratosija	Kruska	latt 41.465574° / long 22.044982°	30629	7,4	300,7	35033	0,0
I-28	Vranec	Mokliste	latt 41.387880° / long 22.046183°	25099	3,8	717,7	16734	0,0
I-29	Smederevka+Kratos	Rosoman(Konjarovec)	latt 41.520796° / long 21.931591°	39369	8,7	269,1	59715	0,2
I-30	Kratosija	Dolni Disan	latt 41.448101° / long 22.090495°	40570	21,9	262,7	65629	0,1
I-31	Rekaciteli	Krnjevo(Plostovo)	latt 41.313702° / long 22.125842°	26426	6,2	145,1	17179	0,0
I-32	Kaberne	Krnjevo(Poleto)	latt 41.310946° / long 22.131133°	28387	5,1	267,9	24982	0,0
I-33	Kratosija	Ljubas	latt 41.443418° / long 21.987745°	35244	13,1	295,0	61618	0,1
I-34	Smederevka	Belgrad	latt 41.424559° / long 22.041539°	37865	12,5	372,4	42831	0,0
I-36	Vranec	Palikura	latt 41.527579° / long 21.975896°	31372	6,0	228,6	88862	0,1
I-38	Kratosija	Bel Kamen	latt 41.430558° / long 21.997249°	31477	4,4	300,4	67769	0,1
I-Baco	Vaso Pecata	Kurii	latt 41.528463° / long 21.999830°	24719	11,9	225,0	70201	0,1
				Al (mg/kg)	As (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Cd (mg/kg)
				<2	<0.01	<0.1	<10	<0.01

Анализата на податоците и изработката на картите се извршени со PC со примена на различни софтвери: Paradox (ver. 9), Statistica (ver. 6.1), AutoDesk Map (ver. 2008) и Surfer (ver. 8.09).

Сите податоци од теренот, од анализите и мерењата се внесени во матрица на податоци. За секој примерок има 45 променливи: број за идентификација на примерокот, вид на земениот материјал, географски координати (X, Y, Z), вид на анализа, намена на земјиштето, основни литолошки карактеристики, ниво на



загаденост на почвата и определување на 19 анализирани елементи (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, Mg, Ni, Pb, Sr, V, Zn) со методот ICP-MS.

Степенот на поврзаноста на содржината на хемиските елементи во почвите е проценет со линеарна корелација на коефициентот  $r$  на нивните содржини во примероците. Земено е дека апсолутна вредност на  $r$  од 0,3 до 0,7 индицира добра асоцијација, а помеѓу 0,7 и 1,0 силна поврзаност помеѓу елементите.

Табела 9. (продолжение)

Proba	Sorta na vino	Reon-atar	Primeroci od pocvi	Co(mg/kg)	Cr(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Fe(mg/kg)	K(mg/kg)
I-1/2	Kratosija/Smederevka	Debriste-Ramniste	latt 41.459362° / long 21.895683°	21,2	144,3	31,0	27445	14433
I-5	Burundec	Glisicki Atar	latt 41.460129° / long 22.014170°	17,3	99,8	22,8	27507	13820
I-6	Smederevka	Poroj(Nad Otpad)	latt 41.453508° / long 21.997288°	15,9	68,0	35,5	25338	14092
I-7	Smederevka	Drenovo	latt 41.432973° / long 21.881231°	17,3	130,0	27,7	25179	14878
I-8	Kratosija	Drenovo	latt 41.432892° / long 21.889044°	12,5	97,2	36,9	14805	12308
I-9	Burundec	Sirkovo	latt 41.445288° / long 21.907220°	37,6	442,4	25,1	34744	10897
I-10	Rizling	Ribarci	latt 41.507803° / long 21.976810°	13,4	59,6	11,3	19700	10924
I-11	Kratosija	Goligaz	latt 41.445470° / long 21.986805°	14,9	77,4	27,5	23518	13850
I-12	Vranec	Ovcka Reka	latt 41.436889° / long 22.054705°	16,6	93,3	26,9	26915	11774
I-13	Smederevka	Kurii-Lazarica	latt 41.521023° / long 22.023823°	12,2	76,3	12,8	21710	10755
I-14 mk	Kabeme	Sopotsko	latt 41.483175° / long 22.043180°	14,4	76,2	22,4	24602	13627
I-14 ck	Kabeme	Sopotsko	latt 41.483175° / long 22.043180°	11,0	71,9	18,5	21619	12514
I-15	Smederevka	Krivi Dol Resava	latt 41.403094° / long 21.977884°	15,5	105,8	17,5	22374	11120
I-16	Kratosija	Kalnica	latt 41.421496° / long 22.021953°	17,1	70,5	30,2	26998	14005
I-17	Smederevka	Korija-Resava	latt 41.409952° / long 21.977952°	18,7	107,0	29,5	29218	13472
I-18	Kabeme	Sopot	latt 41.508380° / long 22.006101°	14,6	61,6	13,4	23537	13275
I-19	Belan	Kopacot	latt 41.418623° / long 22.003520°	16,3	69,9	18,2	26375	12862
I-20/21	Kratosija/Sardone	Kurii	latt 41.527615° / long 22.005905°	13,2	69,9	21,7	21609	14228
I-22	Smederevka	Gradevica	latt 41.393553° / long 21.986142°	17,7	88,5	36,2	27063	13761
I-23/26	Smederevka/Stanosina	Dabniste	latt 41.384672° / long 22.006563°	11,4	69,2	25,5	20439	16258
I-24	Vranec	Begniste	latt 41.358727° / long 21.994742°	18,4	182,2	43,8	28436	10147
I-25	Merlo	Krnjevo-Plostovo	latt 41.310944° / long 22.125286°	25,8	155,2	27,5	36470	4980
I-27	Kratosija	Kruska	latt 41.465574° / long 22.044982°	14,4	65,8	20,5	21950	12302
I-28	Vranec	Mokliste	latt 41.387880° / long 22.046183°	11,1	30,6	12,8	18517	19038
I-29	Smederevka+Kratos	Rosoman(Konjarovec)	latt 41.520796° / long 21.931591°	16,1	71,8	19,8	24234	12975
I-30	Kratosija	Dolni Disan	latt 41.448101° / long 22.090495°	15,5	74,7	16,3	25602	11861
I-31	Rekaciteli	Krnjevo(Plostovo)	latt 41.313702° / long 22.125842°	26,9	166,8	30,2	35131	4187
I-32	Kabeme	Krnjevo(Poleto)	latt 41.310946° / long 22.131133°	21,9	127,9	26,6	34983	8426
I-33	Kratosija	Ljubas	latt 41.443418° / long 21.987745°	15,4	67,7	31,8	22491	12617
I-34	Smederevka	Belgrad	latt 41.424559° / long 22.041539°	19,0	77,5	27,2	27409	14167
I-36	Vranec	Palikura	latt 41.527579° / long 21.975896°	13,3	91,8	12,8	17991	8778
I-38	Kratosija	Bel Kamen	latt 41.430558° / long 21.997249°	17,4	72,1	46,3	21047	13465
I-Baco	Vaso Pecata	Kurii	latt 41.528463° / long 21.999830°	17,4	104,6	18,9	19457	9079
				Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	K (mg/kg)
				<0,5	<1	<0,5	<1	<2

Proba	Sorta na vino	Reon-atar	Primeroci od pocvi	Li(mg/kg)	Mg(mg/kg)	Mn(mg/kg)	Na(mg/kg)	Ni(mg/kg)
I-1/2	Kratosija/Smederevka	Debriste-Ramniste	latt 41.459362° / long 21.895683°	32,2	12371	526	4879	112,0
I-5	Burundec	Glisicki Atar	latt 41.460129° / long 22.014170°	23,6	10357	651	7930	65,2
I-6	Smederevka	Poroj(Nad Otpad)	latt 41.453508° / long 21.997288°	17,4	7806	565	7956	50,6
I-7	Smederevka	Drenovo	latt 41.432973° / long 21.881231°	24,2	5579	539	4551	99,8
I-8	Kratosija	Drenovo	latt 41.432892° / long 21.889044°	16,6	3769	435	4532	64,2
I-9	Burundec	Sirkovo	latt 41.445288° / long 21.907220°	21,2	23195	794	4957	528,5
I-10	Rizling	Ribarci	latt 41.507803° / long 21.976810°	15,7	7954	450	7214	42,0
I-11	Kratosija	Goligaz	latt 41.445470° / long 21.986805°	15,1	6645	492	8026	76,3
I-12	Vranec	Ovcka Reka	latt 41.436889° / long 22.054705°	20,6	9142	509	7373	86,0
I-13	Smederevka	Kurii-Lazarica	latt 41.521023° / long 22.023823°	14,2	5093	439	6983	52,6
I-14 mk	Kabeme	Sopotsko	latt 41.483175° / long 22.043180°	19,3	8962	606	9420	50,3
I-14 ck	Kabeme	Sopotsko	latt 41.483175° / long 22.043180°	16,0	8174	516	7336	49,3
I-15	Smederevka	Krivi Dol Resava	latt 41.403094° / long 21.977884°	16,1	7267	574	4669	71,1
I-16	Kratosija	Kalnica	latt 41.421496° / long 22.021953°	20,1	12606	660	8611	56,9
I-17	Smederevka	Korija-Resava	latt 41.409952° / long 21.977952°	21,3	10648	637	4596	78,4
I-18	Kabeme	Sopot	latt 41.508380° / long 22.006101°	17,0	9520	616	8939	47,0
I-19	Belan	Kopacot	latt 41.418623° / long 22.003520°	19,1	13574	553	5741	57,6
I-20/21	Kratosija/Sardone	Kurii	latt 41.527615° / long 22.005905°	18,2	9289	547	10451	56,7
I-22	Smederevka	Gradevica	latt 41.393553° / long 21.986142°	20,4	10663	616	6564	65,5
I-23/26	Smederevka/Stanosina	Dabniste	latt 41.384672° / long 22.006563°	18,3	7857	397	11009	41,3
I-24	Vranec	Begniste	latt 41.358727° / long 21.994742°	24,3	8152	542	3385	139,1
I-25	Merlo	Krnjevo-Plostovo	latt 41.310944° / long 22.125286°	16,2	13387	700	6061	82,2
I-27	Kratosija	Kruska	latt 41.465574° / long 22.044982°	16,7	8429	536	8427	52,5
I-28	Vranec	Mokliste	latt 41.387880° / long 22.046183°	15,9	8291	480	13975	24,0
I-29	Smederevka+Kratos	Rosoman(Konjarovec)	latt 41.520796° / long 21.931591°	16,4	17681	600	10088	50,4
I-30	Kratosija	Dolni Disan	latt 41.448101° / long 22.090495°	14,6	10510	568	9426	55,7
I-31	Rekaciteli	Krnjevo(Plostovo)	latt 41.313702° / long 22.125842°	13,7	10598	695	4031	96,1
I-32	Kabeme	Krnjevo(Poleto)	latt 41.310946° / long 22.131133°	12,7	11764	646	7586	64,0
I-33	Kratosija	Ljubas	latt 41.443418° / long 21.987745°	16,1	10058	593	5637	57,2
I-34	Smederevka	Belgrad	latt 41.424559° / long 22.041539°	19,1	13121	651	6886	61,1
I-36	Vranec	Palikura	latt 41.527579° / long 21.975896°	16,3	5652	491	5990	65,9
I-38	Kratosija	Bel Kamen	latt 41.430558° / long 21.997249°	17,5	9965	703	6059	66,5
I-Baco	Vaso Pecata	Kurii	latt 41.528463° / long 21.999830°	22,7	9696	583	5446	104,9
				Li (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Na (mg/kg)	Ni (mg/kg)
				<1	<1	<0,5	<1	<1

Proba	Sorta na vino	Reon-atar	Primeroci od pocvi	Pb(mg/kg)	Sr(mg/kg)	V(mg/kg)	Zn(mg/kg)
I-1/2	Kratosija/Smederevka	Debriste-Ramniste	latt 41.459362° / long 21.895683°	13,8	53,0	86,9	61,2
I-5	Burundec	Glisicki Atar	latt 41.460129° / long 22.014170°	11,3	87,2	87,2	65,7
I-6	Smederevka	Poroj(Nad Otpad)	latt 41.453508°/ long 21.997288°	22,0	204,0	72,6	43,6
I-7	Smederevka	Drenovo	latt 41.432973°/ long 21.881231°	16,6	66,1	78,8	55,2
I-8	Kratosija	Drenovo	latt 41.432892°/ long 21.889044°	10,2	109,6	48,6	40,2
I-9	Burundec	Sirkovo	latt 41.445288°/ long 21.907220°	18,2	76,2	67,5	60,7
I-10	Rizling	Ribarci	latt 41.507803°/ long 21.976810°	15,3	137,0	56,0	37,7
I-11	Kratosija	Goligaz	latt 41.445470°/ long 21.986805°	23,8	206,0	66,5	43,1
I-12	Vranec	Ovcka Reka	latt 41.436889°/ long 22.054705°	1,9	54,3	79,7	48,7
I-13	Smederevka	Kurii-Lazarica	latt 41.521023°/ long 22.023823°	10,8	123,7	63,3	33,2
I-14 mk	Kaberne	Sopotsko	latt 41.483175°/ long 22.043180°	24,2	135,1	80,4	57,5
I-14 ck	Kaberne	Sopotsko	latt 41.483175°/ long 22.043180°	11,8	48,9	63,2	40,2
I-15	Smederevka	Krivi Dol Resava	latt 41.403094°/ long 21.977884°	12,8	100,6	61,1	37,7
I-16	Kratosija	Kalnica	latt 41.421496°/ long 22.021953°	18,5	147,6	67,5	64,2
I-17	Smederevka	Korija-Resava	latt 41.409952°/ long 21.977952°	9,7	94,6	73,6	55,1
I-18	Kaberne	Sopot	latt 41.508380°/ long 22.006101°	14,3	145,0	70,5	41,0
I-19	Belan	Kopacot	latt 41.418623°/ long 22.003520°	15,5	188,8	74,8	46,6
I-20/21	Kratosija/Sardone	Kurii	latt 41.527615°/ long 22.005905°	17,2	165,7	69,4	42,7
I-22	Smederevka	Gradevica	latt 41.393553°/ long 21.986142°	15,6	131,8	77,2	58,3
I-23/26	Smederevka/Stanosina	Dabniste	latt 41.384672°/ long 22.006563°	8,6	99,4	63,0	35,8
I-24	Vranec	Begniste	latt 41.358727°/ long 21.994742°	13,4	40,9	95,0	72,4
I-25	Merlo	Krnjevo-Plostovo	latt 41.310944°/ long 22.125286°	19,0	79,1	136,7	50,2
I-27	Kratosija	Kruska	latt 41.465574°/ long 22.044982°	4,6	85,8	62,1	42,6
I-28	Vranec	Mokliste	latt 41.387880°/ long 22.046183°	21,5	401,6	64,1	35,4
I-29	Smederevka+Kratos	Rosoman(Konjarovec)	latt 41.520796°/ long 21.931591°	20,0	185,8	66,2	49,4
I-30	Kratosija	Dolni Disan	latt 41.448101°/ long 22.090495°	4,3	173,5	69,5	55,8
I-31	Rekaciteli	Krnjevo(Plostovo)	latt 41.313702°/ long 22.125842°	24,9	65,7	137,9	49,8
I-32	Kaberne	Krnjevo(Poleto)	latt 41.310946°/ long 22.131133°	14,2	154,8	127,9	49,3
I-33	Kratosija	LJubas	latt 41.443418°/ long 21.987745°	10,0	124,9	70,4	54,1
I-34	Smederevka	Belgrad	latt 41.424559°/ long 22.041539°	19,4	119,6	78,2	55,8
I-36	Vranec	Palikura	latt 41.527579°/ long 21.975896°	4,7	198,2	57,1	36,1
I-38	Kratosija	Bel Kamen	latt 41.430558°/ long 21.997249°	16,3	168,6	75,9	59,3
I-Baco	Vaso Pecata	Kurii	latt 41.528463°/ long 21.999830°	13,3	190,3	65,7	43,3
				Pb (mg/kg)	Sr (mg/kg)	V ( mg/kg)	Zn (mg/kg)
				<1	<1	<5	<0.005

Дистрибуцијата на елементите кои ги одразуваат природните процеси вклучува елементи кои многу ретко или воопшто не се застапени во индустриските процеси. Нивната содржина обично постепено се менува низ пределот и зависи од основниот геолошки состав. Врз основа на резултатите од факторната анализа и трендовите прикажани на геохемиските карти се дефинирани четири геохемиски асоцијации во почвите. Карактеристично за природно дистрибуираните геохемиски асоцијации е што содржината на хемиските елементи се зголемува во подолните слоеви.

#### 5.1.1. Геохемиска асоцијација Al-Fe-Ga-Sc-V

Најкарактеристична асоцијација е онаа со високи содржини на Al, Fe, Ga, Sc и V i е означена како збиен фактор 1. Најсилниот фактор 1 содржи високи вредности на наведените елементи, објаснувајќи така 19% од вкупната варијабилност на податоците за 24-те избрани хемиски елементи.

Нивното потекло е главно резултат на одредени природни феномени, како што се изложеноста на карпите на атмосферските услови и хемиските процеси во почвата. Може да се додаде и фактот дека дистрибуцијата на вредностите за факторот 1 (Al, Fe, Ga, Sc и V) во површинскиот и во долниот слој е многу зависна од литогенезата на областа. Највисоките вредности за нивната содржина се најдени во областа на палеозојските и мезозојските карпи (внатрешниот дел на вардарската зона) и во горноеоценската флишна зона,

додека најниските вредности се утврдени во областа на холоценските алувијални седименти на Црна Река.

### **5.1.2. Геохемиска асоцијација Co–Cr–Mg–Ni**

Асоцијацијата илустрирана со факторот 2 се состои од Co, Cr, Mg и Ni. Вториот значаен фактор, факторот 2, има високи вредности на наведените елементи, претставувајќи така 15% од вкупната варијабилност на обработуваните елементи.

Слично како и дистрибуцијата на вредностите за факторот 1, и просторната дистрибуција на вредностите за факторот 2 (Co, Cr, Mg и Ni) во двата испитувани слоја од почвата многу е зависна од литогенезата. Највисоки содржини се најдени во областите на палеозојските и мезозојските карпи и во зоната на горноеоценскиот флиш, а најниските вредности во областа на плеистоценскиот туф, холоценскиот делувиум (западно од градот Кавадарци) и холоценскиот алувиум на реките Луда Мара, Црна Река и Вардар.

### **5.1.3. Геохемиска асоцијација Ca–Sr**

Природната асоцијација на Ca и Sr е објаснета со факторот 4, кој претставува најслабо изразен природен фактор (8,5 % од вкупната варијабилност на податоците).

Највисоките вредности на факторот 4, како и највисоката содржина на Ca и Sr, се јавуваат во областите на горноеоценската флишна зона и плиоценските песочни серии, а нивните најниски вредности се во областа на палеозојските и мезозојските карпи. Факторот 4 ја објаснува распределбата на карбонатите во испитуваната област.

### **5.1.4. Антропогена распределба на хемиските елементи**

Просторната распределба на елементите претставува загадување кога тие се внесени во животната средина како резултат на човековите активности (антропогено загадување). Во случај на произведени хемиски елементи со човекова активност, нивната содржина може да се зголеми неколку пати повеќе во однос на нивната природна застапеност (со незначителни отстапувања). Обично до вакви појави доаѓа во близина на главни сообраќајници, раскрсници, депонии на отпад, индустриски зони и термоцентрали. Карактеристично за антропогено распределените геохемиски асоцијации е што содржините на хемиските елементи во почвите се намалуваат со длабочината.

#### **5.1.4.1. Геохемиска асоцијација Cd–Hg–Pb–Zn**

Групата која ги вклучува Cd, Hg, Pb и Zn претставува асоцијација на хемиски елементи кои се внесени во животната средина преку човековите активности. Оваа геохемиска асоцијација е означена како фактор 5. Тој претставува 19% од вкупната варијабилност.

Карактеристично за оваа асоцијација е збогатувањето со елементи во површинскиот слој на почвата наспроти долниот слој. Високата содржина, како и збогатувањето на овие елементи во површинскиот слој е посебно изразено во областа на палеозојските и мезозојските карпи.

#### **5.1.4.2. Геохемиска асоцијација As-Sb-Tl**

Асоцијацијата означена како фактор 6 ги опфаќа As, Sb и Tl. Овој фактор ги содржи високите вредности на овие елементи, претставувајќи 9,8% од вкупната варијабилност.

Интересно е што вредностите на содржините на As, Sb и Tl се на ниво на европските средни вредности или малку над нив. Примероците земени од холоценскиот алувиум на Црна Река покажуваат високи содржини на овие елементи. Вредностите на нивните средни фактори на збогатување ги надминуваат средните вредности за целата испитувана област од 4 до 4,5 пати.

#### **5.1.4.3. Геохемиска асоцијација K-P**

Антропогената асоцијација на K и P е илустрирана со факторот 7 кој е најслабо изразен (7.4 % од вкупната распределба на податоците).

Највисоки вредности за факторот 7, како и највисока содржина на калиум и фосфор, се појавуваат во површинскиот слој на холоценскиот алувиум и во холоценските речни тераси на Црна Река и во поширокото подрачје на градот Кавадарци.

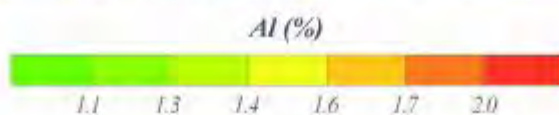
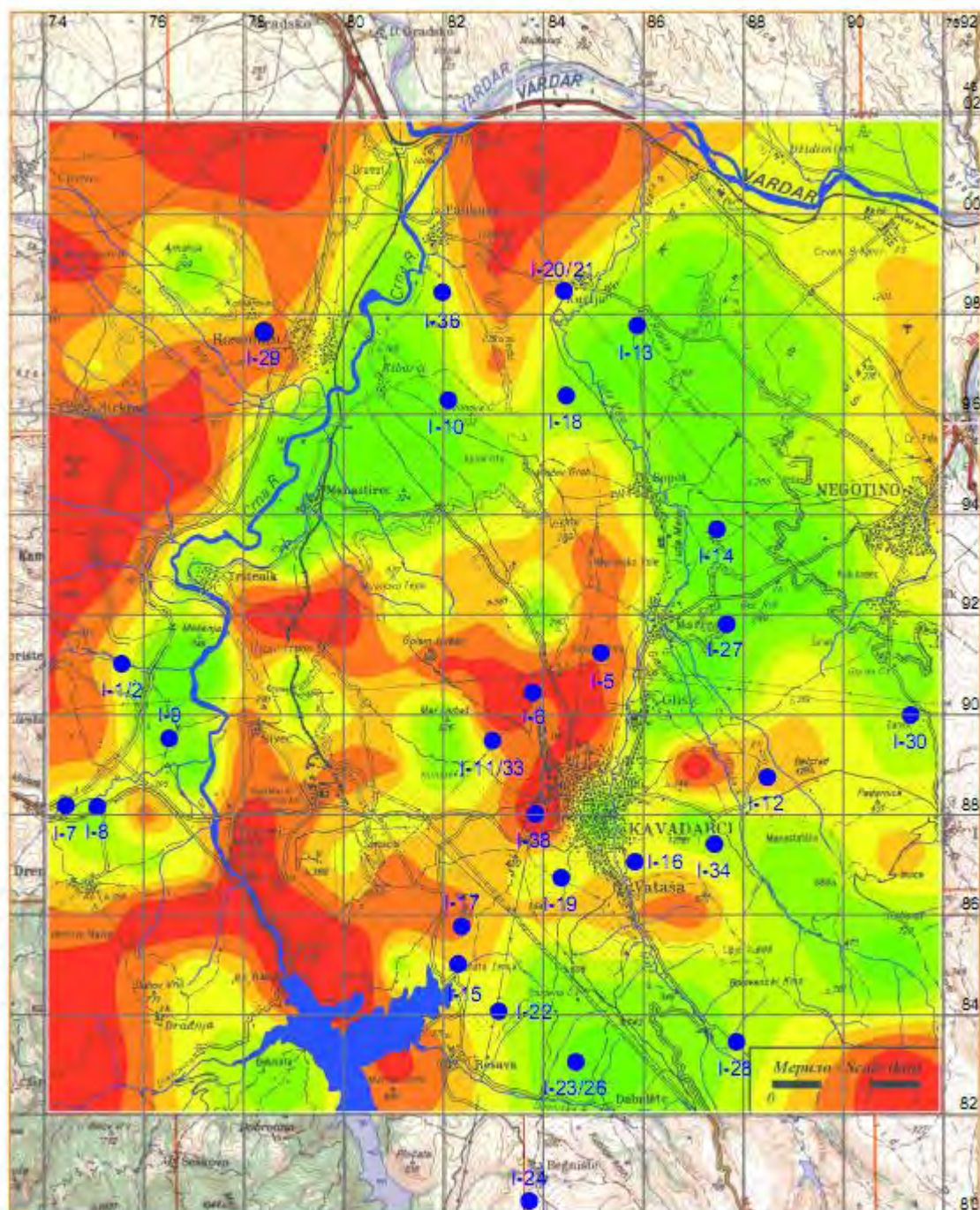
Факторот 7 ја претставува распределбата на елементите во истражуваното подрачје кои се внесуваат во почвата преку вештачките ѓубрива кои содржат калиум и фосфор. Високата содржина на елементите до факторот 7 е резултат на нивното внесување поради интензивното земјоделство во подолг временски период.

Просторната распределба на анализираниите елементи кои се одредени во примероците од почви од областа Тиквеш е прикажана на геохемиските подлоги кои се користени од публикацијата “Geochemical Atlas of Kavadarci and Environs” (Stafilov, Boev et al, 2008), на сликите 9-22. Статистичките параметри се примажани на табелите 5 и 6.



# GEOHEMIJSKA KARTA NA ZASTAPENOST NA AI VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1 m

M 1:100 000

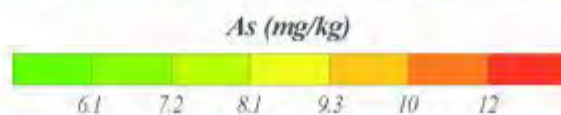
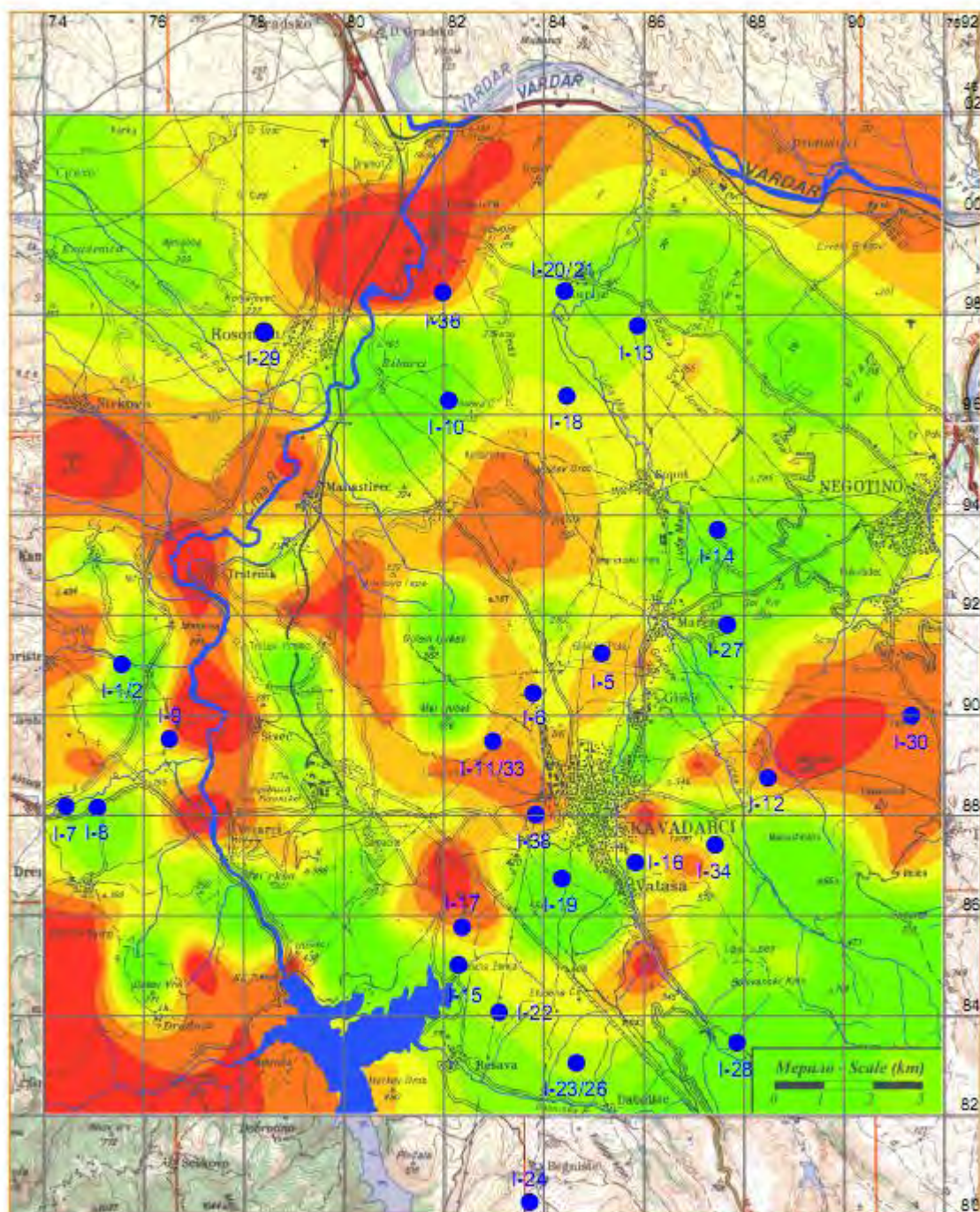


Сл. 9. Просторна распределба на Al



GEOHEMI SKA KARTA NA ZASTAPENOST NA As VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1 m

M 1:100 000

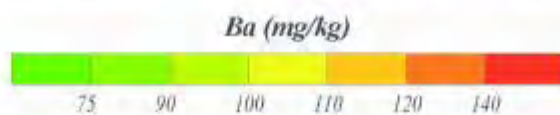
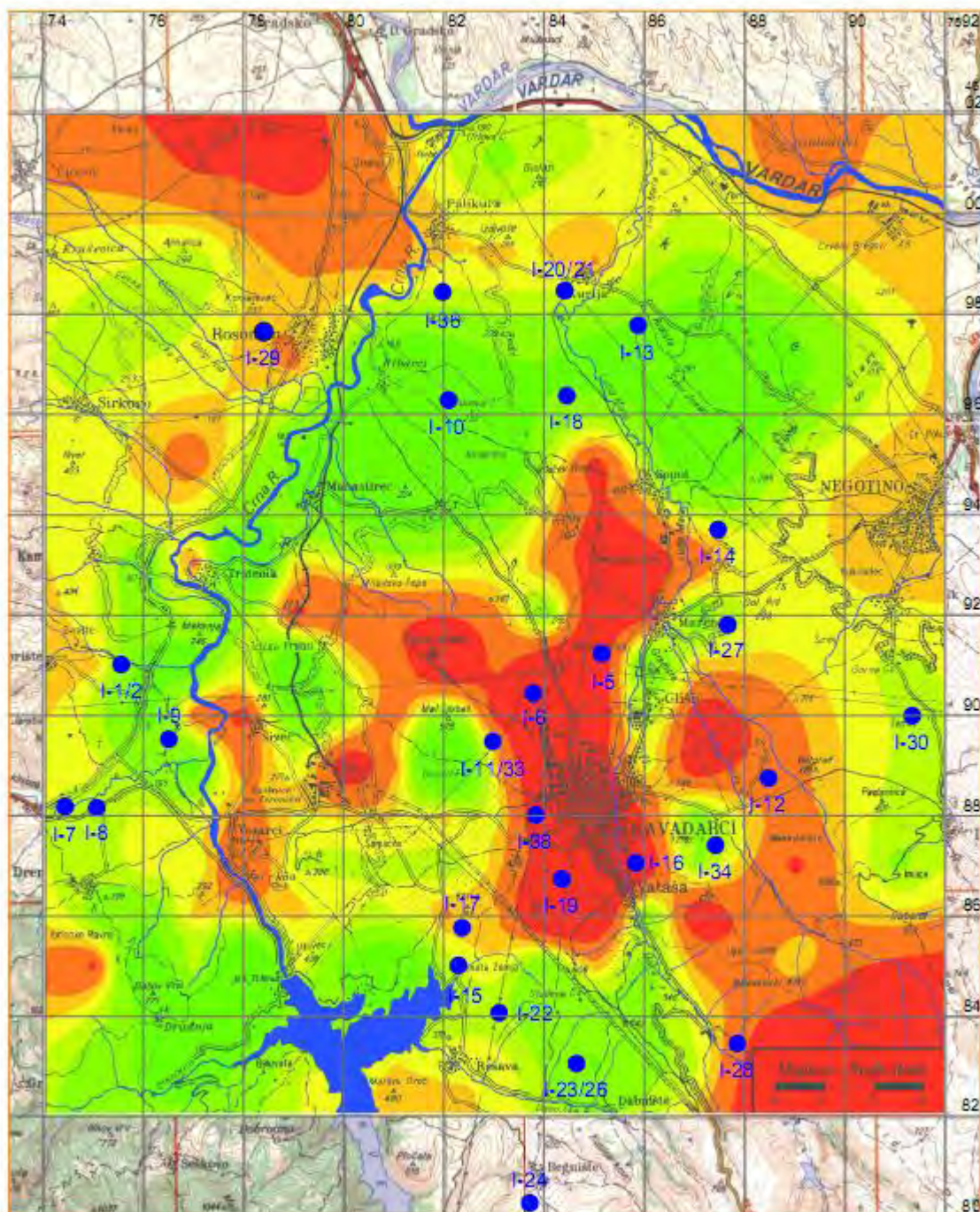


Сл. 10. Просторна распределба на As



# GEOHEMIJSKA KARTA NA ZASTAPENOST NA Ba VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1 m

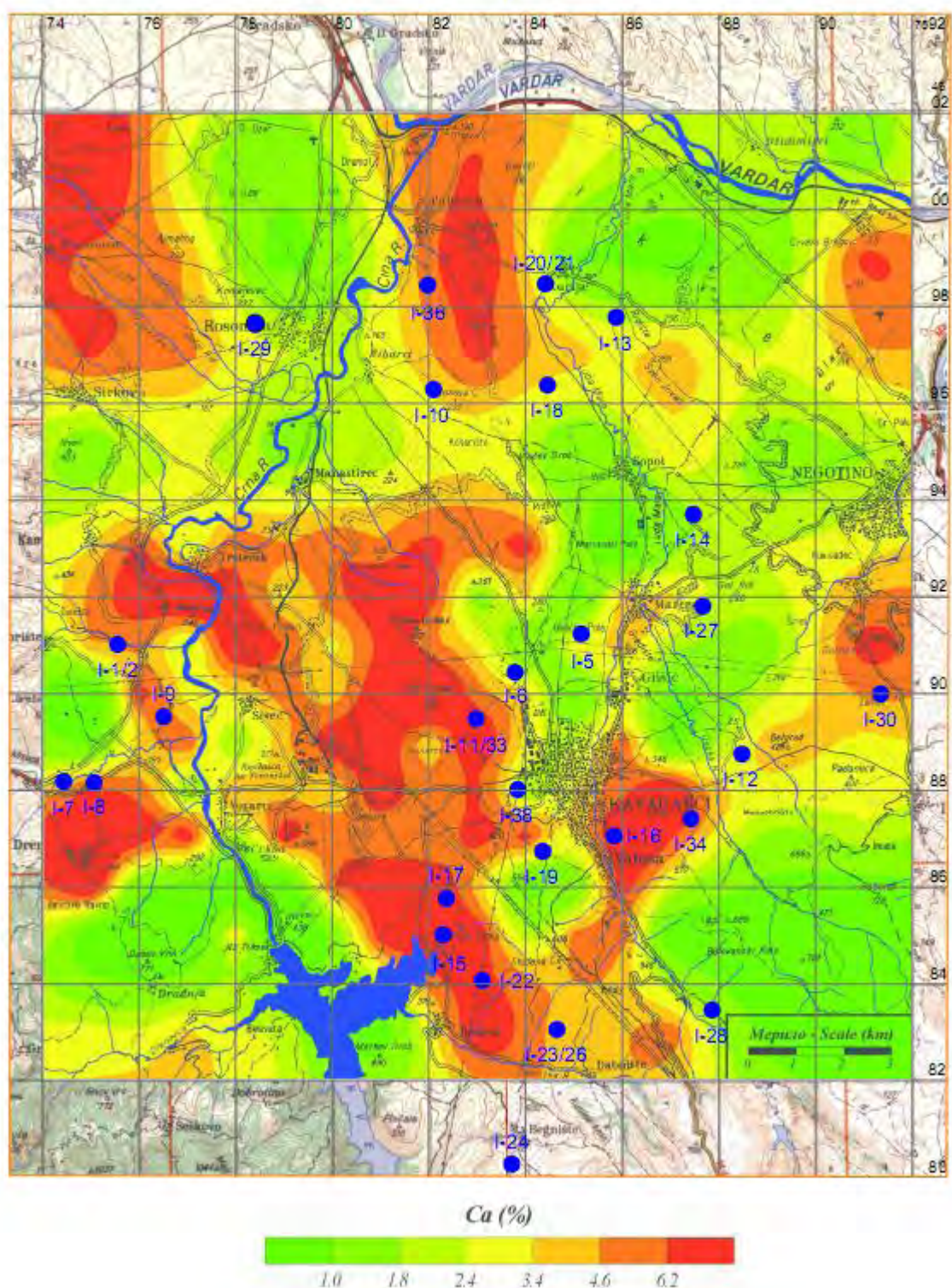
M 1:100 000



Сл. 11. Просторна распределба на Ba



GEOHEMI SKA KARTA NA ZASTAPENOST NA Ca VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1m  
M 1:100 000

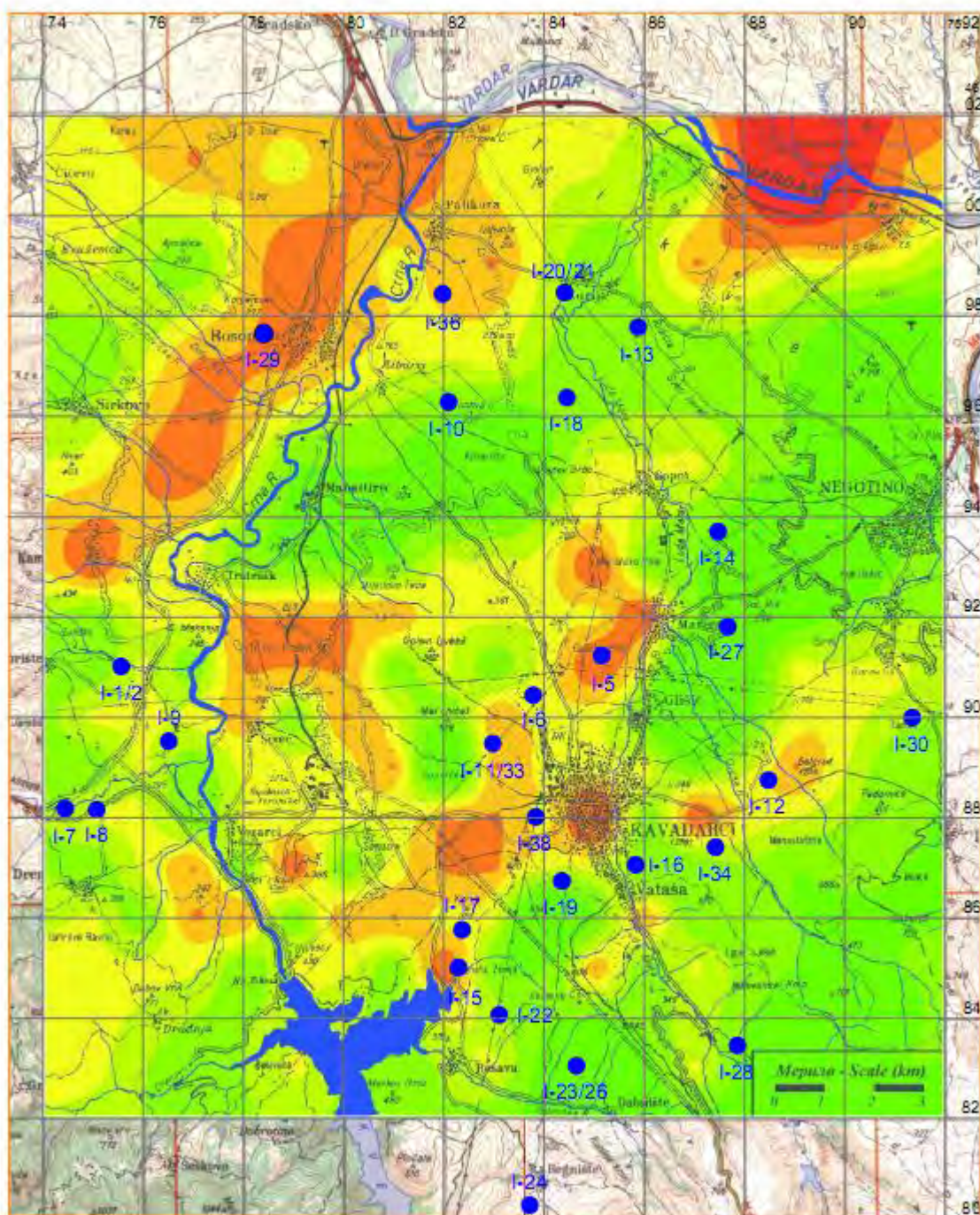


Сл. 12. Просторна распределба на Ca

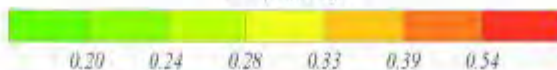


# GEOHEMI SKA KARTA NA ZASTAPENOST NA Cd VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1m

M 1:100 000



Cd (mg/kg)

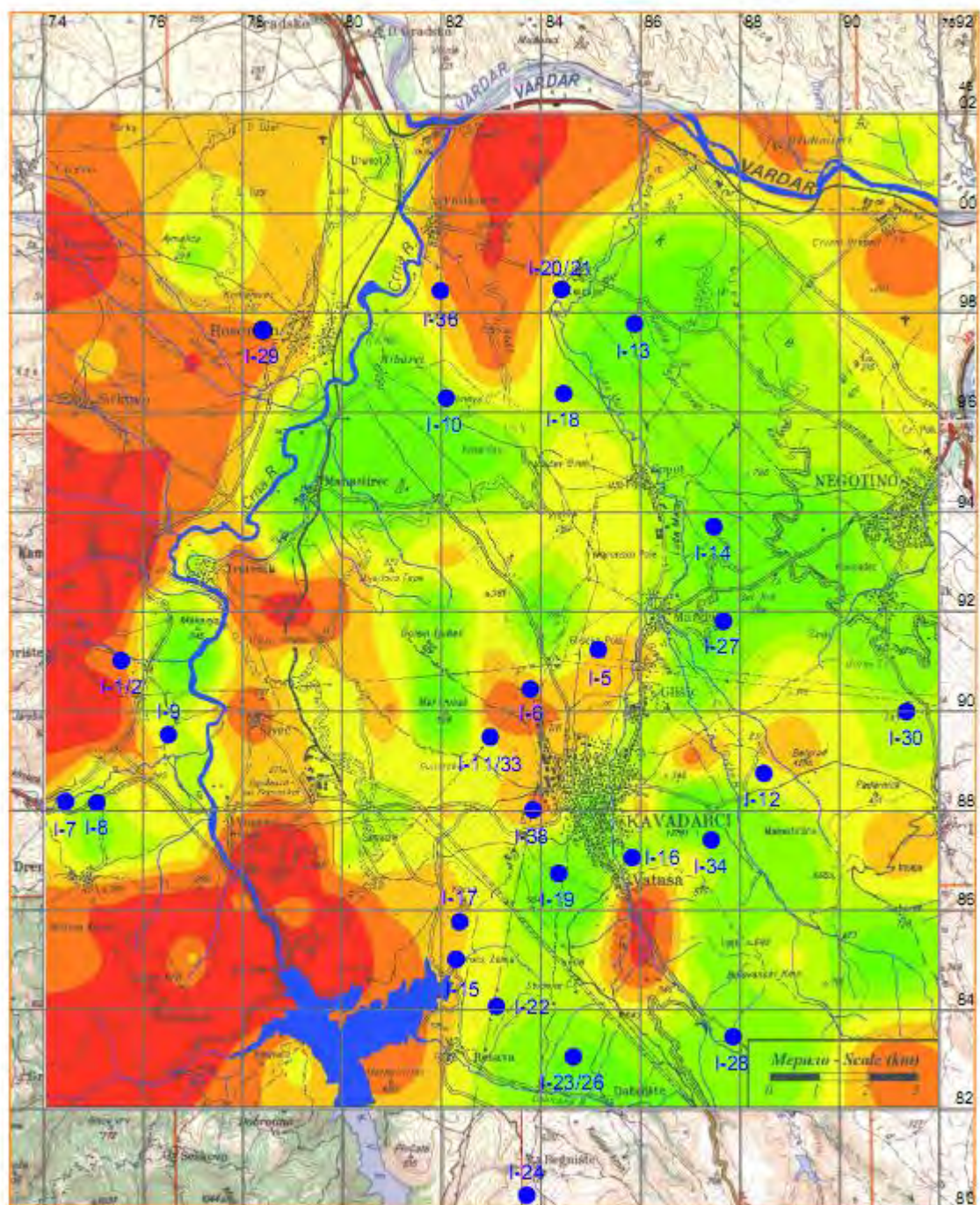


Сл. 13. Просторна распределба на Cd



GEOHEMIJSKA KARTA NA ZASTAPENOST NA Co VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1 m

M 1:100 000

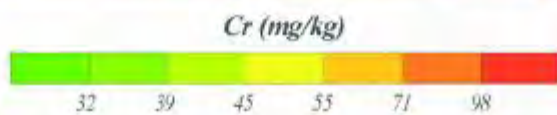
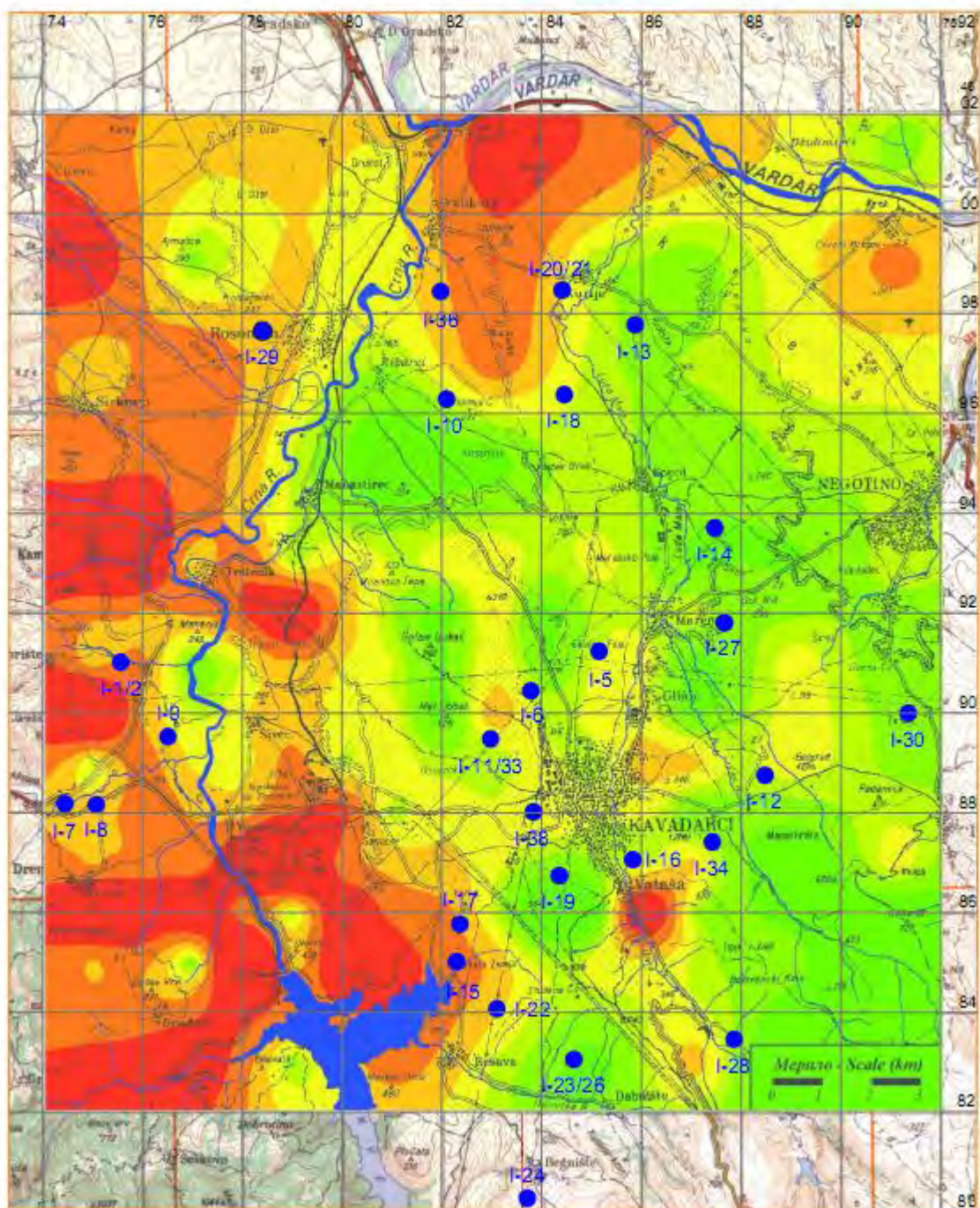


Сл. 14. Просторна распределба на Co



GEOHEMI SKA KARTA NA ZASTAPENOST NA Cr VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1 m

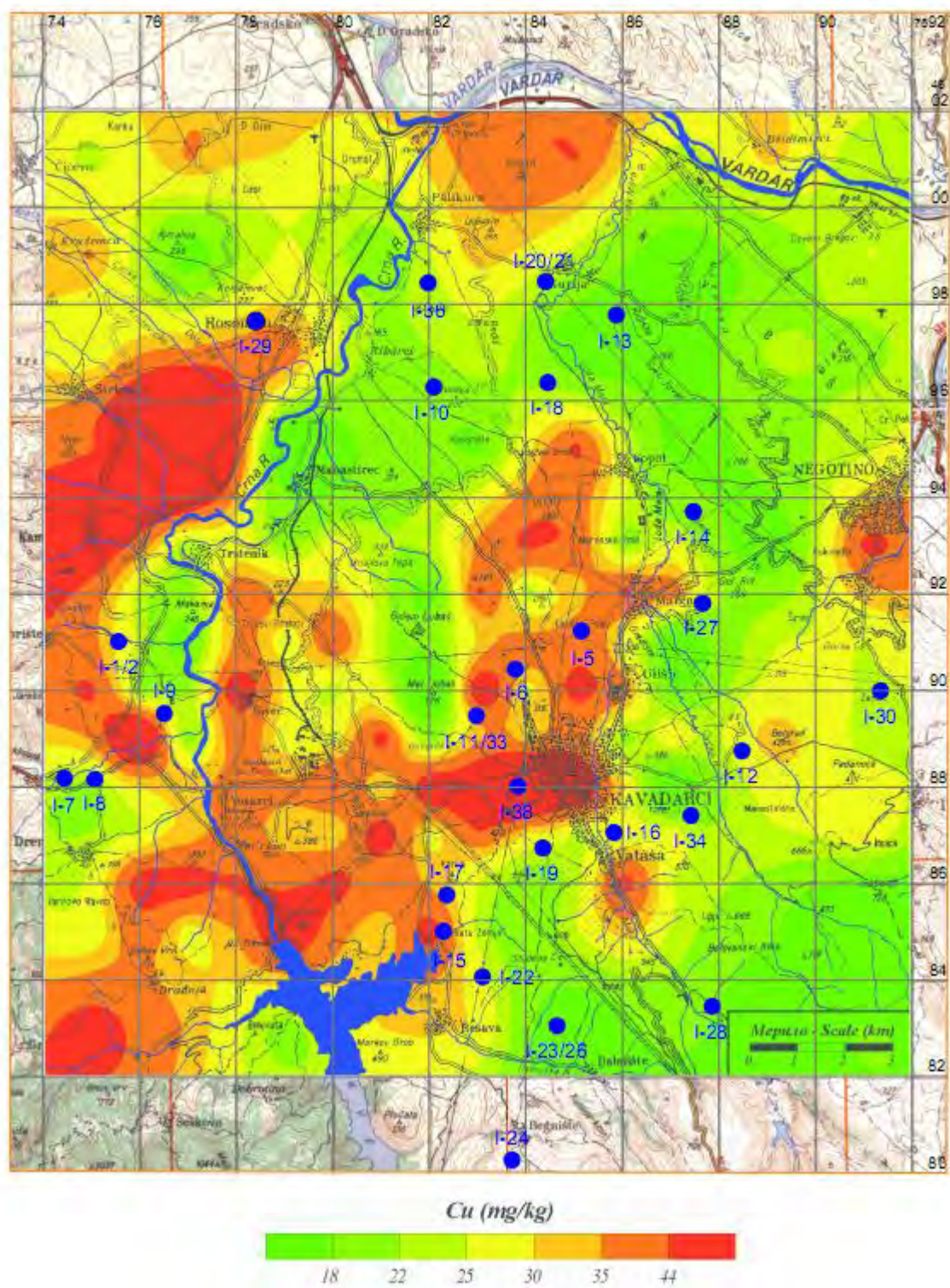
M 1:100 000



Сл. 15. Просторна распределба на Cr



GEOHEMIJSKA KARTA NA ZASTAPENOST NA Cu VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1 m  
M 1:100 000

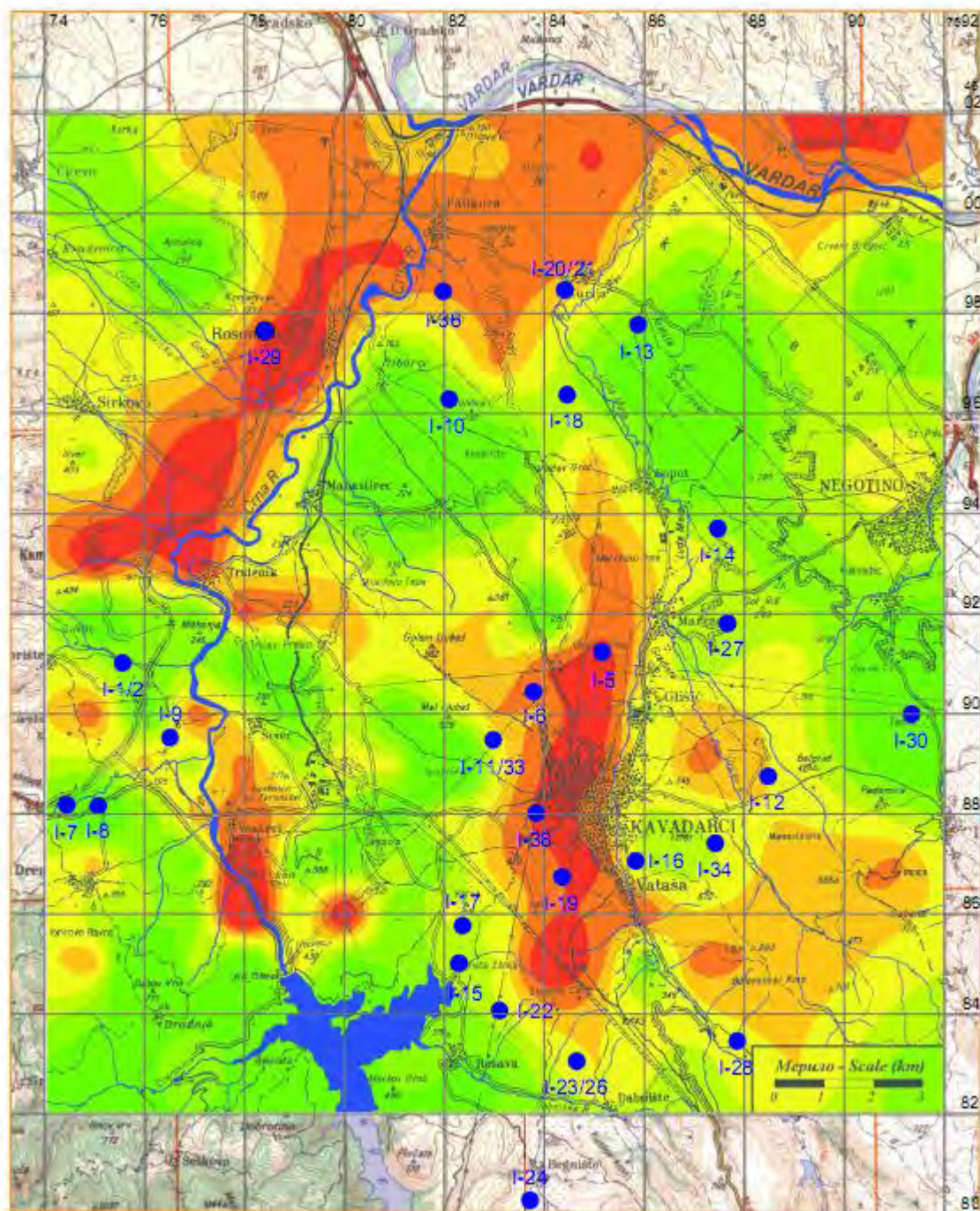


Сл. 16. Просторна распределба на Cu

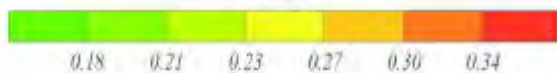


# GEOHEMI SKA KARTA NA ZASTAPENOST NA K VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1 m

M 1:100 000



K (%)

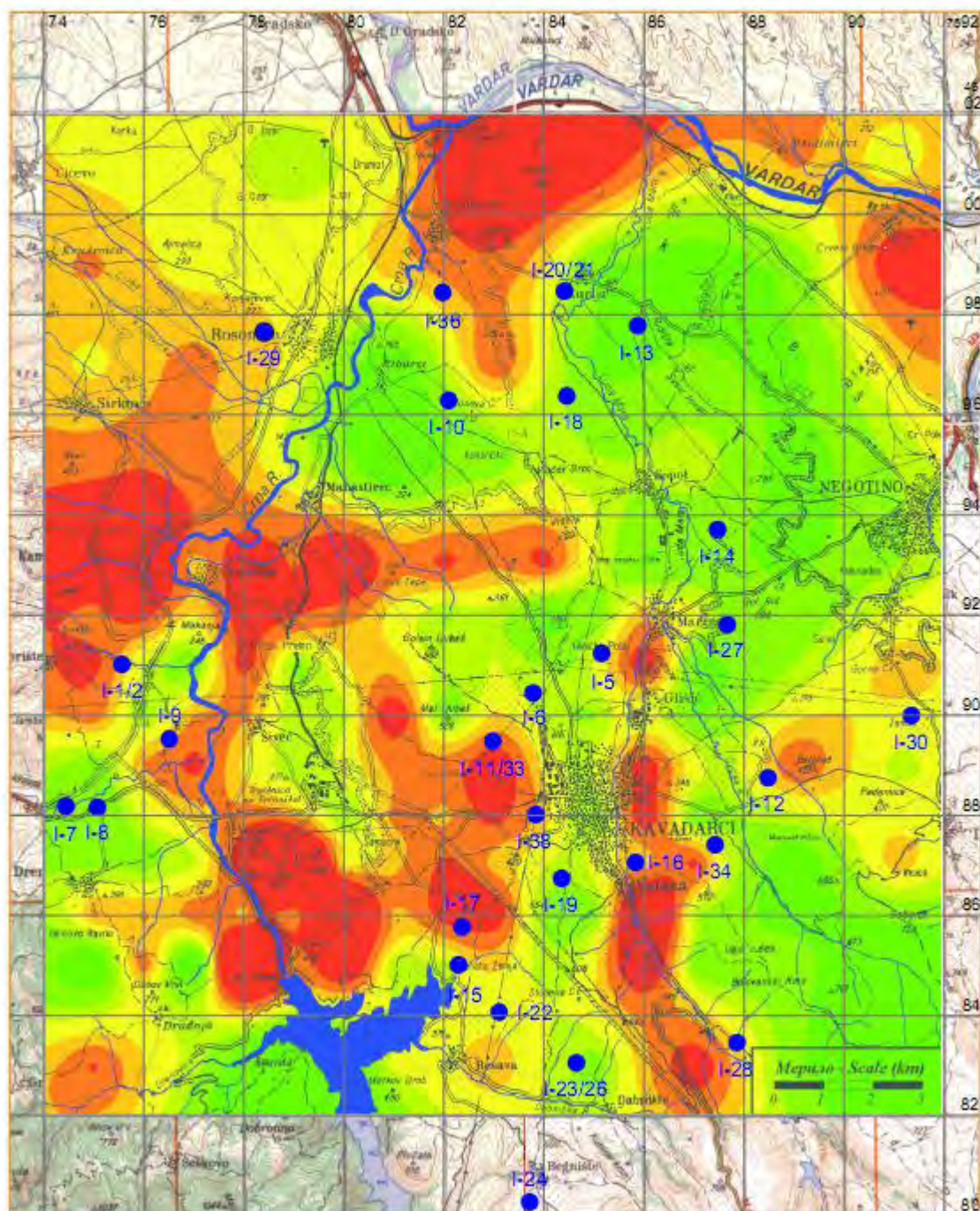


Сл. 17. Просторна распределба на К

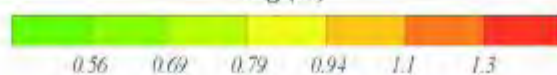


GEOHEMI SKA KARTA NA ZASTAPENOST NA Mg VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1 m

M 1:100 000



Mg (%)

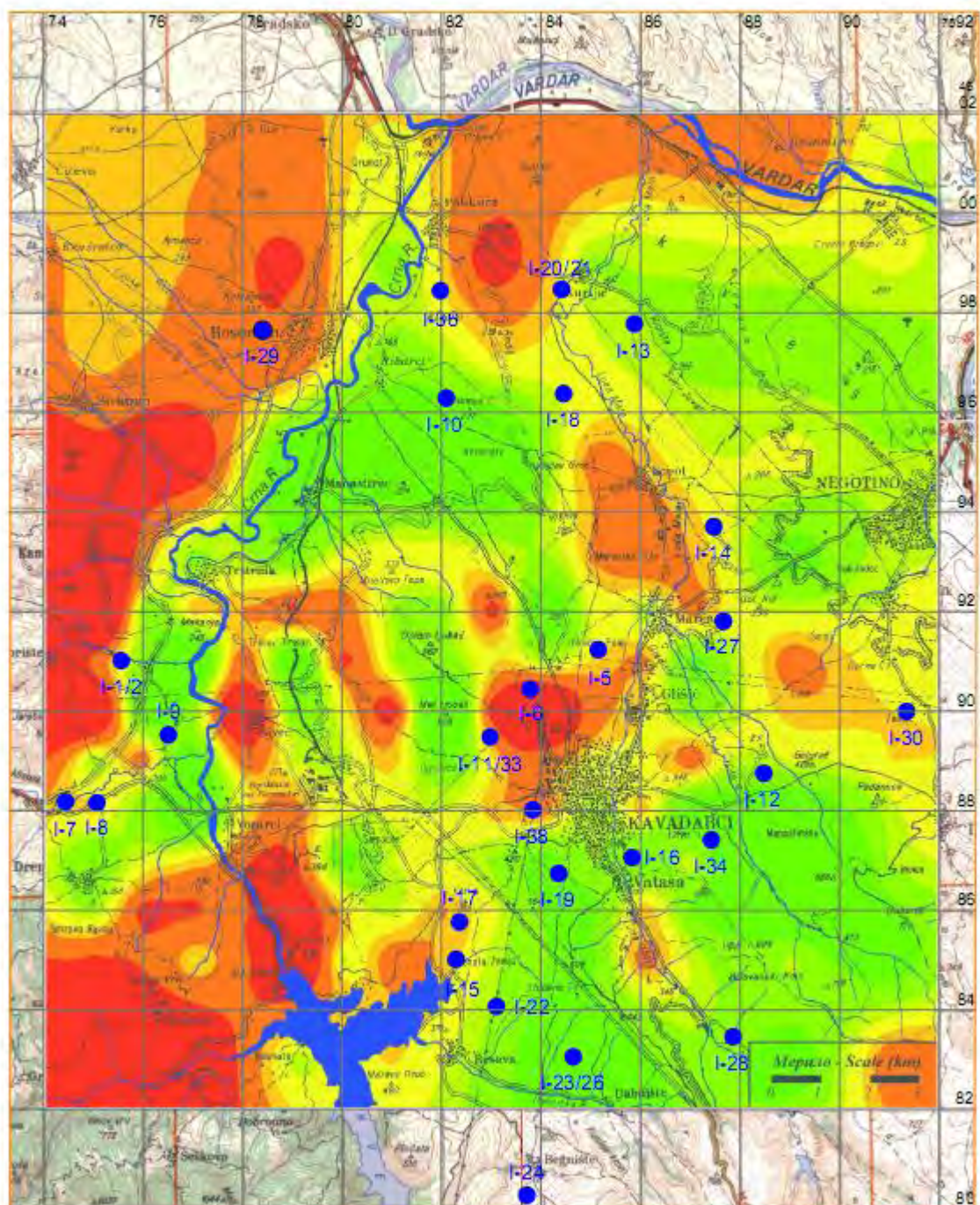


Сл. 18. Просторна распределба на Mg

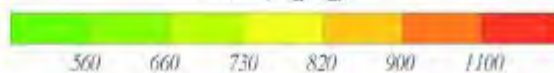


GEOHEMI SKA KARTA NA ZASTAPENOST NA Mn VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1 m

M 1:100 000



Mn (mg/kg)

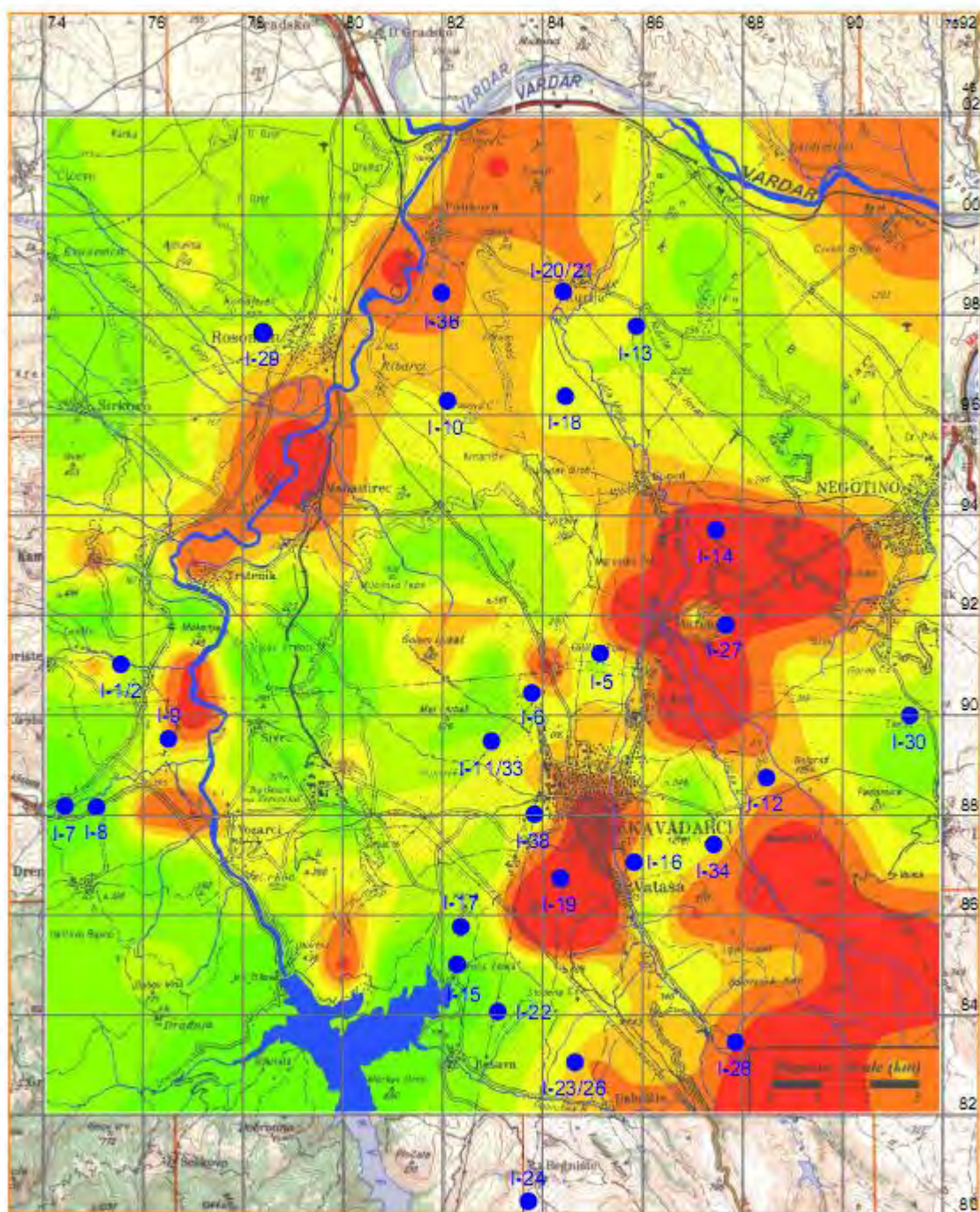


Сл. 19. Просторна распределба на Mn

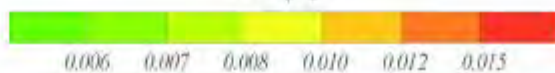


# GEOHEMI SKA KARTA NA ZASTAPENOST NA Na VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1 m

M 1:100 000



Na (%)

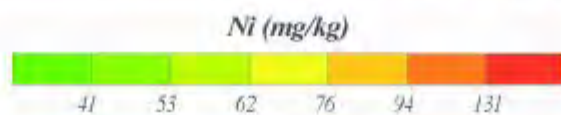
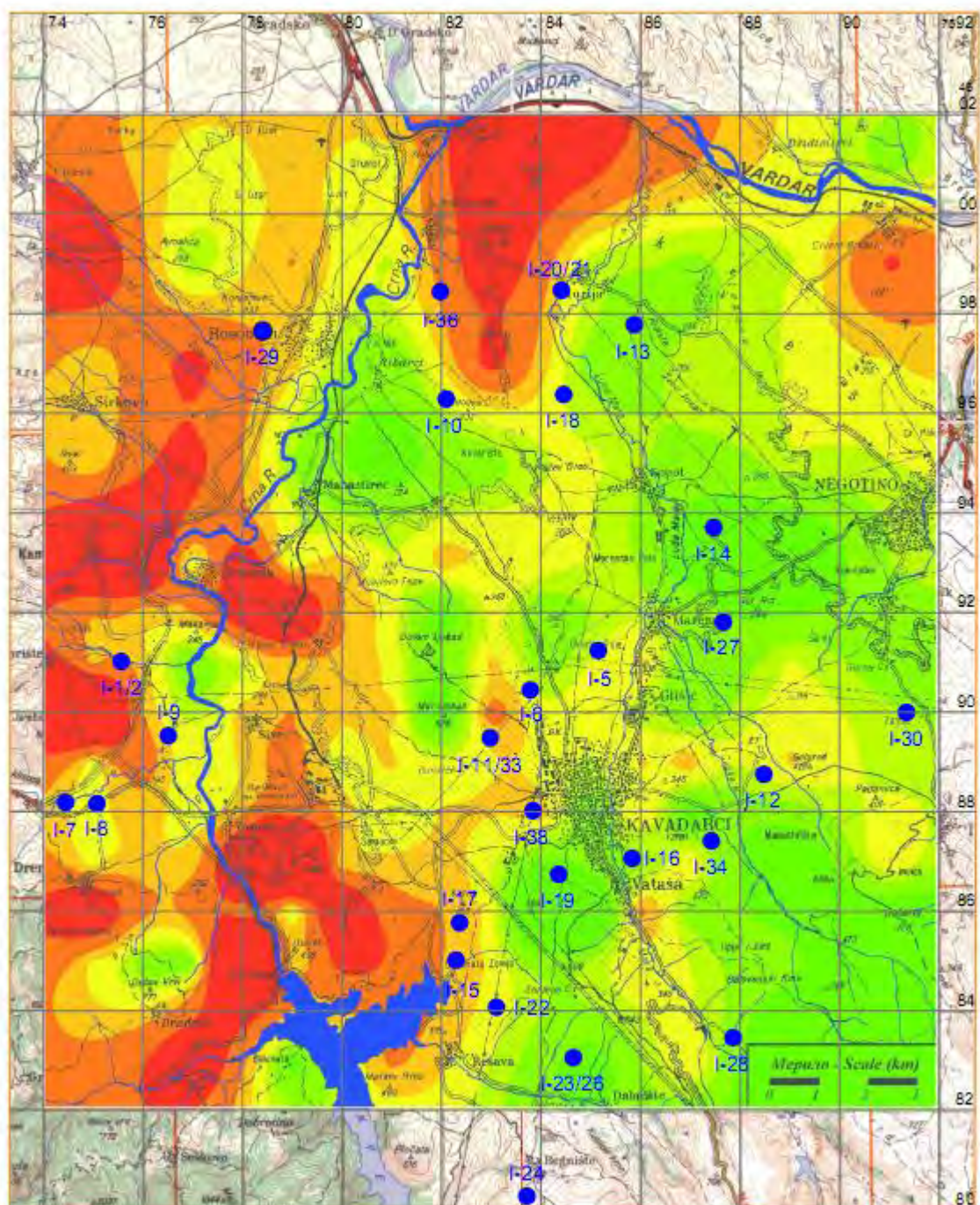


Сл. 20. Просторна распределба на Na



# GEOHEMIJSKA KARTA NA ZASTAPENOST NA NI VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1 m

M 1:100 000

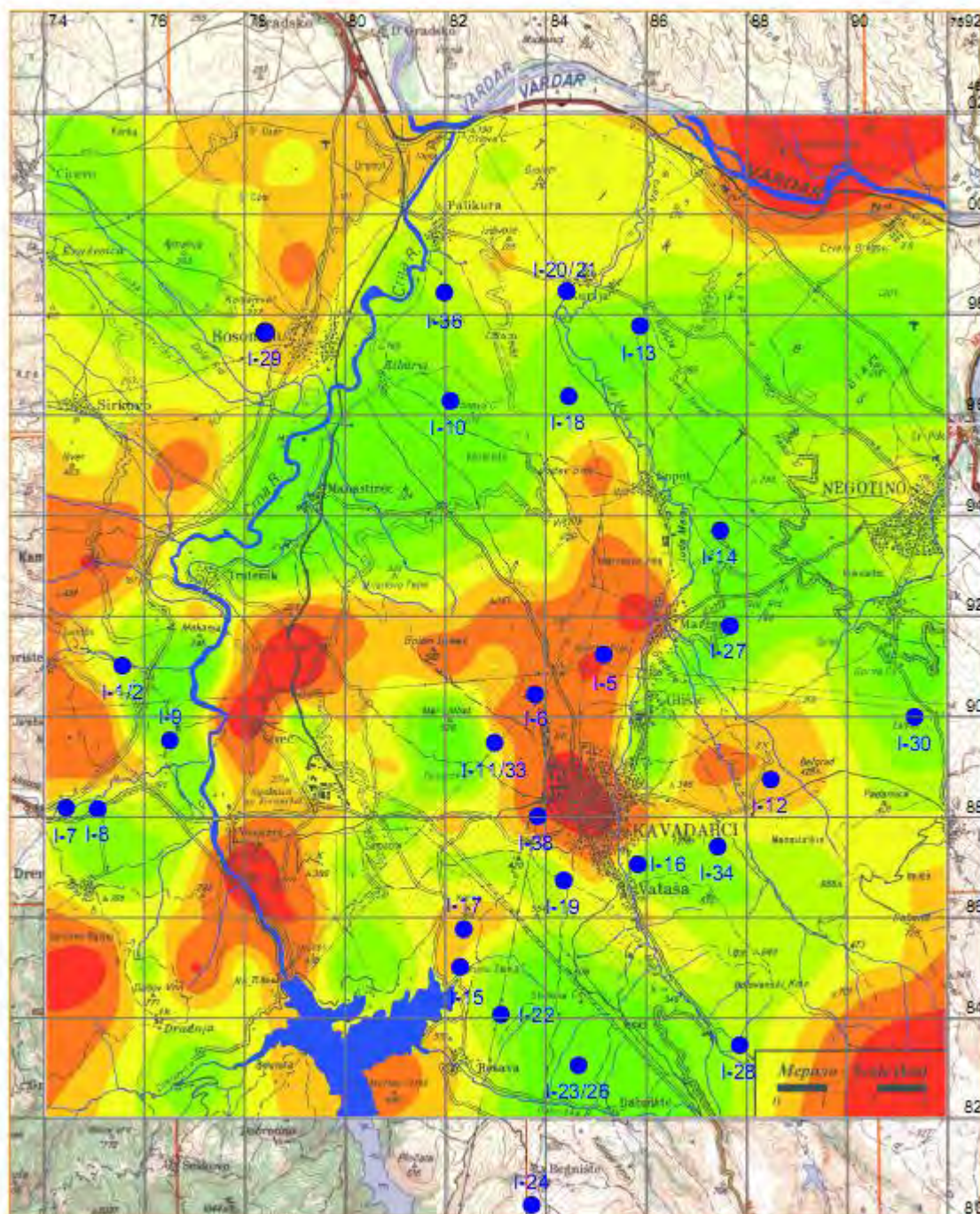


Сл.21. Просторна распределба на Ni

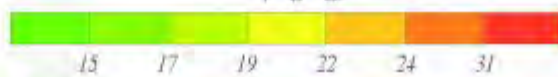


# GEOHEMIJSKA KARTA NA ZASTAPENOST NA Pb VO PO^VATA NA DLABI NA DO 1 m

M 1:100 000



Pb (mg/kg)



Сл. 22. Просторна распределба на Pb

Табела 5. Статистички параметри од анализираните примероци од почви

Статистички параметри												
Почви (n=31)												
	X	Xg	Md	Min	P10	P25	P75	P90	Max	s	A	E
Al	3,200	3,100	3,100	1,800	2,200	2,600	3,900	4,100	4,500	0,730	-0,120	-0,910
As	16,000	11,000	13,000	1,200	4,800	7,400	15,000	22,000	83,000	18,000	3,230	10,310
Ba	320,000	310,000	300,000	150,000	230,000	250,000	370,000	450,000	720,000	110,000	1,700	4,380
Ca	4,200	3,400	3,600	1,100	1,600	1,900	6,500	7,200	8,900	2,500	0,410	-1,230
Cd	0,130	0,100	0,110	0,012	0,039	0,057	0,150	0,280	0,390	0,096	1,350	1,430
Co	17,000	17,000	16,000	11,000	12,000	13,000	18,000	22,000	38,000	5,300	2,240	6,700
Cr	100,000	90,000	77,000	31,000	66,000	70,000	107,000	160,000	440,000	72,000	3,780	17,260
Cu	25,000	24,000	27,000	11,000	13,000	18,000	30,000	36,000	46,000	8,900	0,380	-0,110
Fe	2,500	2,500	2,500	1,500	2,000	2,200	2,700	3,500	3,600	0,520	0,510	0,220
K	1,200	1,200	1,300	0,420	0,880	1,100	1,400	1,400	1,900	0,290	-0,920	2,330
Li	18,000	18,000	17,000	13,000	15,000	16,000	20,000	24,000	32,000	3,900	1,650	4,090
Mg	1,000	0,940	0,950	0,380	0,570	0,790	1,200	1,300	2,300	0,380	1,500	4,100
Mn	570,000	570,000	570,000	400,000	450,000	509,000	650,000	700,000	800,000	91,000	0,220	-0,080
Na	0,710	0,680	0,700	0,340	0,460	0,500	0,840	1,000	1,400	0,230	0,800	0,950
Ni	81,000	67,000	64,000	24,000	47,000	52,000	76,000	100,000	430,000	86,000	5,000	26,570
Pb	14,000	13,000	15,000	1,900	4,700	10,000	19,000	22,000	25,000	5,800	-0,360	-0,320
Sr	130,000	120,000	120,000	41,000	66,000	86,000	170,000	200,000	400,000	69,000	1,960	6,600
V	77,000	74,000	70,000	49,000	61,000	64,000	79,000	95,000	140,000	21,000	1,930	3,520
Zn	49,000	48,000	49,000	33,000	36,000	41,000	56,000	61,000	72,000	10,000	0,290	-0,620

Табела 6. Коефициенти на корелација од анализираните примероци од почви

Коефициент на корелација (n=31)																			
Почви																			
Al	1.00																		
As	-0.26	1.00																	
Ba	-0.12	0.34	1.00																
Ca	0.60	-0.27	-0.27	1.00															
Cd	0.04	-0.11	-0.13	0.31	1.00														
Co	0.14	-0.22	-0.46	-0.32	-0.29	1.00													
Cr	-0.04	-0.11	-0.43	-0.31	-0.10	0.88	1.00												
Cu	-0.09	-0.07	-0.23	-0.04	0.05	0.28	0.21	1.00											
Fe	0.13	-0.15	-0.39	-0.46	-0.35	0.84	0.60	0.25	1.00										
K	0.03	0.29	0.75	-0.03	0.10	-0.50	-0.38	-0.03	-0.53	1.00									
Li	-0.11	0.12	-0.08	-0.28	-0.08	0.22	0.29	0.34	0.16	0.33	1.00								
Mg	0.33	-0.05	-0.14	-0.27	-0.29	0.74	0.59	0.04	0.63	-0.12	0.19	1.00							
Mn	0.26	-0.25	-0.29	-0.20	-0.24	0.78	0.53	0.31	0.73	-0.34	0.07	0.72	1.00						
Na	-0.14	0.34	0.77	-0.28	-0.14	-0.47	-0.48	-0.46	-0.34	0.53	-0.31	-0.01	-0.28	1.00					
Ni	0.05	-0.08	-0.27	-0.26	-0.07	0.80	0.96	0.14	0.45	-0.19	0.28	0.63	0.49	-0.36	1.00				
Pb	0.04	-0.16	0.27	-0.27	0.04	0.30	0.13	0.17	0.29	0.02	-0.08	0.28	0.35	0.07	0.13	1.00			
Sr	0.17	-0.10	0.72	0.18	-0.13	-0.40	-0.44	-0.34	-0.40	0.42	-0.43	-0.09	-0.20	0.66	-0.30	0.29	1.00		
V	-0.21	-0.14	-0.36	-0.45	-0.41	0.57	0.28	0.29	0.82	-0.63	-0.01	0.26	0.51	-0.28	0.05	0.30	-0.30	1.00	
Zn	0.04	-0.16	-0.31	-0.25	-0.21	0.51	0.40	0.61	0.55	-0.04	0.61	0.47	0.61	-0.39	0.35	0.09	-0.42	0.35	1.00
	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	V	Zn

Критично високи содржини, пред сè, претставуваат содржините на Ni и Cr кои се најдени во земените примероци од почва и истите се поклопуваат со геохемиската дистрибуција на Ni и Cr, која е прикажана на геохемиските карти. Највисоки содржини на Cr и Ni се најдени во почвата од мерните места (Јаребички Камен), близу селото Дебриште (површински слој: 250 mg/kg Cr, 430 mg/kg Ni, долен слој: 330 mg/kg Cr, 560 mg/kg Ni), 31 – на рид југоисточно од селото Возарци (површински слој: 380 mg/kg Cr, 700 mg/kg Ni, долен слој: 440 mg/kg Cr, 730 mg/kg Ni) и 4 (Дабов Врв), западно од хидроелектричната централа „Тиквеш“ (површински слој: 410 mg/kg Cr, 770 mg/kg Ni, долен слој: 450 mg/kg Cr, 820 mg/kg Ni). Овие три мерни места се наоѓаат на појава на палеозојски серпентини (внатрешен дел на вардарската зона). Имајќи предвид дека содржината на овие елементи е повисока во долниот слој, може да се заклучи дека нивната појава има природно потекло. Високата, понекогаш критична содржина на Cr и Ni во зоната на еоценските флишови е потврдена од страна на голем број истражувачи од Македонија, Босна и Херцеговина (Alajćić, 2008), Хрватска (Sajn and Halamić, 2006) и Словенија (Sajn, 1999).

Топлницата „Фени“ и покрај очигледното загадување на животната средина не учествува значително во најдените вредности на овие елементи, на што укажуваат високите вредности на нивните содржини во основниот геолошки состав на околината.

Најдени се и високи содржини на Cd, Hg, Pb и Zn во југозападниот и западниот ридест дел од испитуваното подрачје, што е резултат од високите содржини на тешките метали во органскиот материјал во површинскиот слој на почвата или последица од транспорт на долги растојанија, што е и покажано на експерименталните геохемиски карти за Хрватска и Словенија (Sajn and Halamić, 2006). Високата содржина на овие елементи во почвата од мерното место 54, алувиум од реката Вардар до селото Џидимирци (површински слој 2,3 mg/kg Cd, 0,22 mg/kg Hg, 70 mg/kg Pb, 140 mg/kg Zn, долен слој 1,9 mg/kg Cd, 0,15 mg/kg Hg, 66 mg/kg Pb, 130 mg/kg Zn) е резултат на загадувањето од Топилницата за олово и цинк во Велес (Stafilov et al, 2008, Miesch, 1976) и загадувањето од рудниците за олово и цинк „Злетово“ од Пробиштип (Stafilov et al, 2005, Dolenc et al, 2005) и „Саца“ од Македонска Каменица (Stafilov et al, 2005).

Високите содржини на споменатите типични тешки метали се и резултат на урбаната активност во градот Кавадарци. Во мерното место 50 (центар на градот) нивната содржина во површинскиот слој почва изнесува 0,22 mg/kg Hg, 170 mg/kg Zn, а во долниот слој 0,15 mg/kg Hg, 150 mg/kg Zn, но е многу ниска во споредба со други значително загадени области во Македонија (Велес), но и во Словенија (Јесенице, Целје или Межице) (Sajn et al, 1999, Sajin, 2005, Sajin, 2006). Може да се каже дека од аспект на дистрибуцијата на Cd, Hg, Pb и Zn многу познатата винарска област Тиквеш е чиста област.

Највисоки содржини на овие елементи се најдени во холоценскиот аливиум на Црна Река на мерното место 68 – западно од селото Шивец (површински слој: 24 mg/kg As, 5,5 mg/kg Sb, 1,1 mg/kg Tl; долен слој: 24 mg/kg As, 4,7 mg/kg Sb, 1,1 mg/kg Tl), и на мерното место 241 – југозападно од селото Паликура (површински слој: 32 mg/kg As, 4,8 mg/kg Sb, 1,4 mg/kg Tl; долен слој: 30 mg/kg As, 4,2 mg/kg Sb, 1,4 mg/kg Tl).



Збогатувањето на холоценскиот аливиум на Црна Река е резултат на природната ерозија од рудни депозити (As и Sb) на Алшар на планината Кожуф, но исто така и од рударските активности.

## 5.2. Геохемиски испитувања на вина

Резултатите од геохемиската определба на концентрациите на макроелементите и елементите во траги во вината кои се произведени во домашни услови во областа Тиквеш, со примена на методите да ICP-AES и ETASS се прикажани во Табелата 7.

Табела 7. Концентрација на макроелементите и елементите во траги во вината произведени во домашни услови во областа Тиквеш

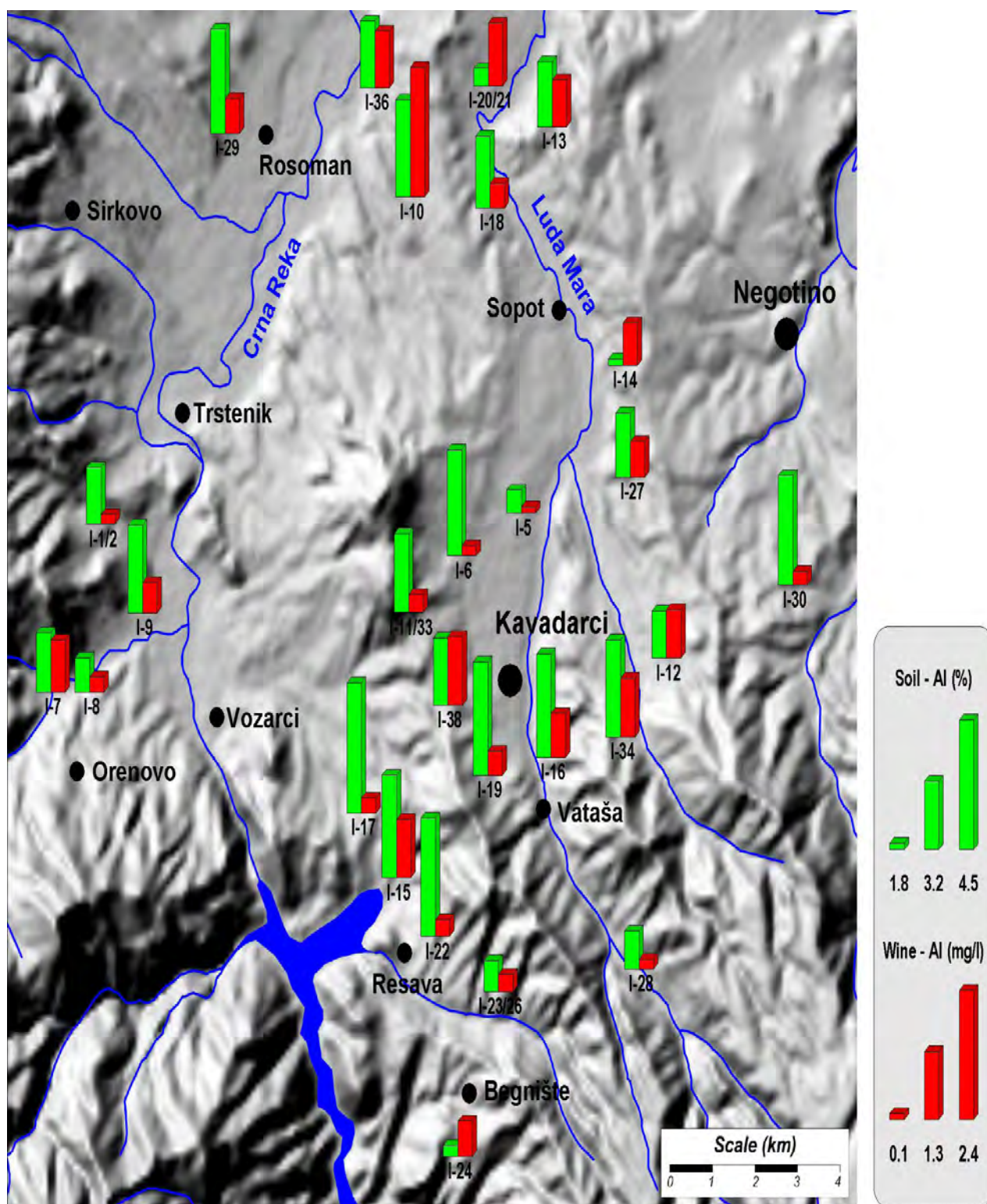
Proba br.	Sorta na vino	Reon-atar	Primeroci od pocvi	Al, mg/l	Ba, mg/l	Ca, mg/l	Cu, mg/l	K, mg/l	Mg, mg/l
I-1	Kratosija	Debriste-Ramniste	latt 41.459362° / long 21.895683°	0,11	0,17	62,23	0,046	851,7	102,87
I-2	Smederevka	Debriste-Ramniste	latt 41.459362° / long 21.895683°	0,22	0,11	39,77	0,318	582,6	88,86
I-3	Smederevka	LJubas		0,25	0,68	55,73	0,051	742,0	87,87
I-4	Kavadarka	LJubas		0,39	0,21	125,15	0,049	895,0	106,71
I-5	Burundec	Glisicki Atar	latt 41.460129° / long 22.014170°	0,10	0,06	19,77	0,036	431,0	23,92
I-6	Smederevka	Poroj(Nad Otpad)	latt 41.453508° / long 21.997288°	0,17	0,08	34,11	0,093	636,8	57,14
I-7	Smederevka	Drenovo	latt 41.432973° / long 21.881231°	0,96	0,15	99,74	0,036	868,0	70,15
I-8	Kratosija	Drenovo	latt 41.432892° / long 21.889044°	0,27	0,10	51,57	0,127	897,2	96,18
I-9	Burundec	Sirkovo	latt 41.445288° / long 21.907220°	0,55	0,07	22,25	0,020	323,5	26,24
I-10	Rizling	Ribarci	latt 41.507803° / long 21.976810°	2,43	0,10	105,16	0,277	698,5	95,27
I-11	Kratosija	Goligaz	latt 41.445470° / long 21.986805°	0,29	0,22	49,02	1,081	442,1	116,22
I-12	Vranec	Ovcka Reka	latt 41.436889° / long 22.054705°	0,89	0,19	82,09	0,051	983,4	88,19
I-13	Smederevka	Kurii-Lazarica	latt 41.521023° / long 22.023823°	0,87	0,24	81,64	0,058	829,3	87,08
I-14	Kaberne	Sopotsko	latt 41.483175° / long 22.043180°	0,78	0,34	78,40	0,065	1109,4	90,66
I-15	Smederevka	Krivi Dol Resava	latt 41.403094° / long 21.977884°	1,08	0,22	32,12	0,127	748,8	81,15
I-16	Kratosija	Kalnica	latt 41.421496° / long 22.021953°	0,81	0,47	35,66	0,077	819,8	113,34
I-17	Smederevka	Korija-Resava	latt 41.409952° / long 21.977952°	0,26	0,12	43,40	0,009	1002,6	72,63
I-18	Kaberne	Sopot	latt 41.508380° / long 22.006101°	0,44	0,34	85,01	0,034	1115,0	130,52
I-19	Belan	Kopacot	latt 41.418623° / long 22.003520°	0,43	0,16	25,49	0,881	415,3	89,50
I-20	Kratosija	Kurii	latt 41.527615° / long 22.005905°	1,38	0,20	36,99	0,043	1374,3	79,59
I-21	Sardone	Kurii	latt 41.527615° / long 22.005905°	0,96	0,11	26,02	0,030	1253,2	93,60
I-22	Smederevka	Gradevica	latt 41.393553° / long 21.986142°	0,29	0,14	57,67	0,029	606,0	74,54
I-23	Smederevka	Dabniste	latt 41.384672° / long 22.006563°	0,27	0,22	37,81	0,085	813,2	78,53
I-24	Vranec	Begniste	latt 41.358727° / long 21.994742°	0,65	0,09	60,66	0,023	956,1	86,18
I-25	Merlo	Krnjevo-Plostovo	latt 41.310944° / long 22.125286°	0,27	0,25	57,87	1,389	805,5	83,90
I-26	Stanosina	Dabniste	latt 41.384672° / long 22.006563°	0,34	0,27	44,87	0,115	824,7	100,37
I-27	Kratosija	Kruska	latt 41.465574° / long 22.044982°	0,65	0,47	47,29	0,031	1174,3	122,32
I-28	Vranec	Mokliste	latt 41.387880° / long 22.046183°	0,16	0,38	49,47	0,090	1182,5	66,86
I-29	Smederevka+K	Rosoman(Konjarovec)	latt 41.520796° / long 21.931591°	0,63	0,18	39,16	0,135	666,9	90,13
I-30	Kratosija	Dolni Disan	latt 41.448101° / long 22.090495°	0,24	0,18	29,79	0,050	778,6	101,88
I-31	Rekaciteli	Krnjevo(Plostovo)	latt 41.313702° / long 22.125842°	0,19	0,17	35,37	0,184	397,2	87,53
I-32	Kaberne	Krnjevo(Poleto)	latt 41.310946° / long 22.131133°	4,93	0,43	42,10	0,134	1626,4	88,97
I-33	Kratosija	LJubas	latt 41.443418° / long 21.987745°	0,35	0,38	48,81	0,079	867,9	113,37
I-34	Smederevka	Belgrad	latt 41.424559° / long 22.041539°	1,09	0,10	43,94	0,874	544,7	82,06
I-35	Belan	Sivec		1,55	0,25	37,59	0,873	571,2	73,03
I-36	Vranec	Palikura	latt 41.527579° / long 21.975896°	1,05	0,16	62,65	0,045	1470,1	88,39
I-37	Smederevka+T	Goligaz		0,27	0,10	25,92	0,490	454,5	82,53
I-38	Kratosija	Bel Kamen	latt 41.430558° / long 21.997249°	1,27	0,38	32,85	0,319	883,5	114,85

Просторната положба на земените примероци од вина кои се произведени во домашни услови и корелацијата помеѓу застапеноста на

определените геохемиски парови на елементи во вина/почви е прикажана на сликите 23-38, а статистичките параметри се примажани во табелите 7 и 8.

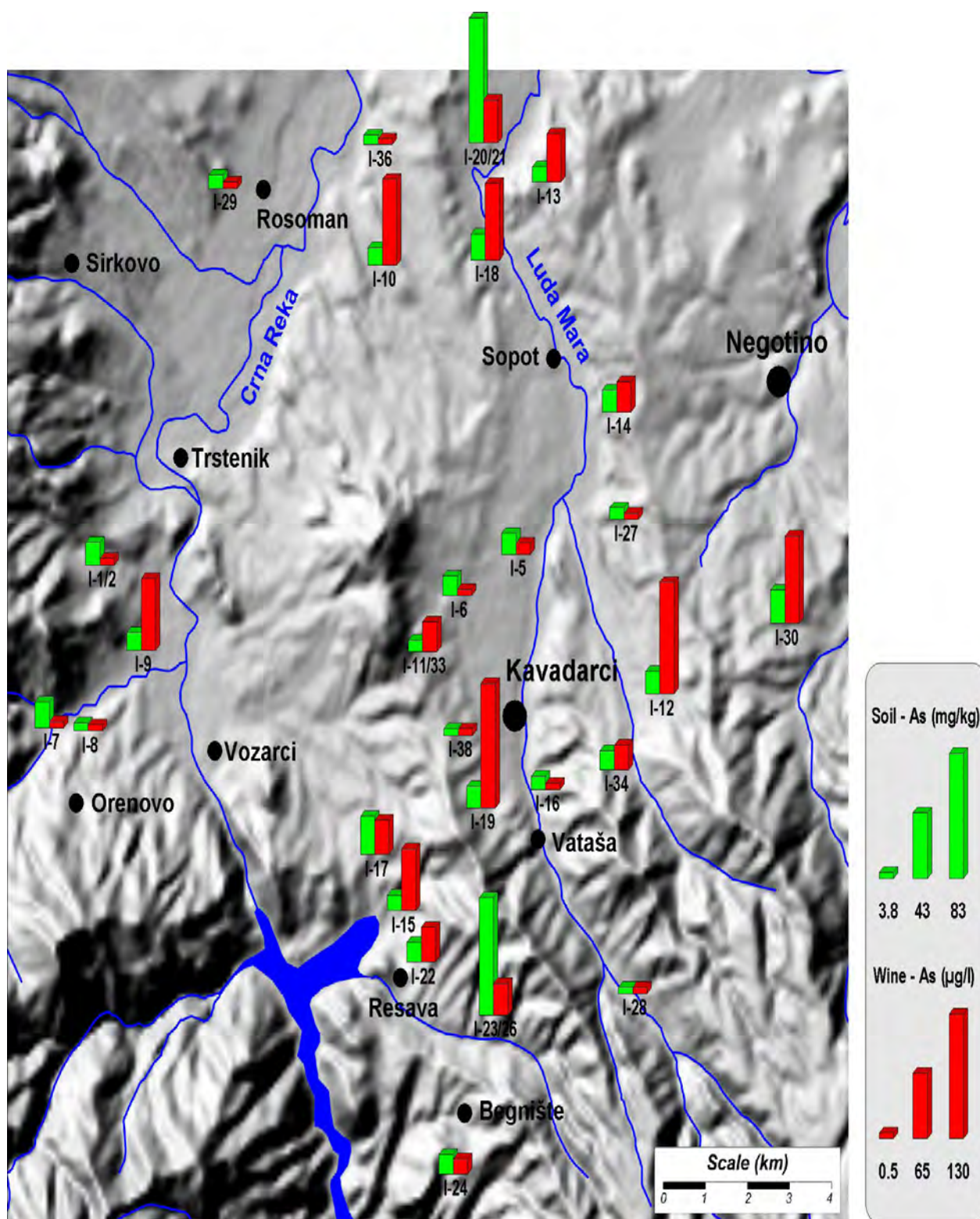
Proba br.	Sorta na vino	Reon-atar	Primeroci od pocvi	Mn, mg/l	Na, mg/l	Sr, mg/l	As, µg/l	Cd, µg/ml
I-1	Kratosija	Debriste-Ramniste	latt 41.459362° / long 21.895683°	1,09	1,09	0,85	<1	0,12
I-2	Smederevka	Debriste-Ramniste	latt 41.459362° / long 21.895683°	1,31	3,70	0,44	1,28	0,86
I-3	Smederevka	Ljubas		1,50	6,63	0,88	15,71	1,18
I-4	Kavadarka	Ljubas		1,70	8,23	1,35	29,91	1,04
I-5	Burundec	Glisicki Atar	latt 41.460129° / long 22.014170°	0,69	1,05	0,21	5,99	<0,1
I-6	Smederevka	Poroj(Nad Otpad)	latt 41.453508° / long 21.997288°	1,19	3,49	0,25	<1	0,70
I-7	Smederevka	Drenovo	latt 41.432973° / long 21.881231°	2,39	2,93	0,35	<1	1,50
I-8	Kratosija	Drenovo	latt 41.432892° / long 21.889044°	1,95	1,82	0,38	<1	1,37
I-9	Burundec	Sirkovo	latt 41.445288° / long 21.907220°	0,51	2,04	0,15	71,23	0,46
I-10	Rizling	Ribarci	latt 41.507803° / long 21.976810°	3,00	6,39	1,38	86,91	5,32
I-11	Kratosija	Goligaz	latt 41.445470° / long 21.986805°	2,22	1,71	2,44	7,26	0,20
I-12	Vranec	Ovcka Reka	latt 41.436889° / long 22.054705°	1,15	10,62	1,03	114,54	4,15
I-13	Smederevka	Kurii-Lazarica	latt 41.521023° / long 22.023823°	1,04	25,35	1,16	46,13	0,20
I-14	Kaberne	Sopotsko	latt 41.483175° / long 22.043180°	1,23	5,79	1,17	27,04	<0,1
I-15	Smederevka	Krivi Dol Resava	latt 41.403094° / long 21.977884°	1,34	3,20	1,04	60,85	<0,1
I-16	Kratosija	Kalnica	latt 41.421496° / long 22.021953°	1,88	2,83	1,98	<1	<0,1
I-17	Smederevka	Korija-Resava	latt 41.409952° / long 21.977952°	1,20	2,13	0,54	30,92	0,33
I-18	Kaberne	Sopot	latt 41.508380° / long 22.006101°	1,84	63,91	2,88	76,71	0,09
I-19	Belan	Kopacot	latt 41.418623° / long 22.003520°	1,11	2,24	0,45	128,74	0,92
I-20	Kratosija	Kurii	latt 41.527615° / long 22.005905°	1,38	11,82	1,04	79,62	0,49
I-21	Sardone	Kurii	latt 41.527615° / long 22.005905°	1,05	9,23	0,93	<1	1,11
I-22	Smederevka	Gradevica	latt 41.393553° / long 21.986142°	0,95	2,54	0,48	31,44	0,29
I-23	Smederevka	Dabniste	latt 41.384672° / long 22.006563°	0,46	5,77	0,39	18,90	0,39
I-24	Vranec	Begniste	latt 41.358727° / long 21.994742°	1,21	3,60	1,77	10,16	0,12
I-25	Merlo	Krnjevo-Plostovo	latt 41.310944° / long 22.125286°	1,23	3,20	0,43	48,17	<0,1
I-26	Stanosina	Dabniste	latt 41.384672° / long 22.006563°	1,97	12,90	1,01	37,51	<0,1
I-27	Kratosija	Kruska	latt 41.465574° / long 22.044982°	1,90	4,28	2,45	<1	0,44
I-28	Vranec	Mokliste	latt 41.387880° / long 22.046183°	0,74	2,62	0,82	<1	<0,1
I-29	Smederevka+K	Rosoman(Konjarovec)	latt 41.520796° / long 21.931591°	1,12	19,88	1,25	<1	0,51
I-30	Kratosija	Dolni Disan	latt 41.448101° / long 22.090495°	1,46	3,46	0,95	88,18	0,30
I-31	Rekaciteli	Krnjevo(Plostovo)	latt 41.313702° / long 22.125842°	0,48	31,09	0,44	35,35	0,73
I-32	Kaberne	Krnjevo(Poleto)	latt 41.310946° / long 22.131133°	1,13	9,04	0,73	52,67	1,55
I-33	Kratosija	Ljubas	latt 41.443418° / long 21.987745°	1,37	11,77	1,24	44,44	0,76
I-34	Smederevka	Belgrad	latt 41.424559° / long 22.041539°	1,41	19,62	0,44	20,56	3,20
I-35	Belan	Sivec		0,82	7,47	0,52	19,23	1,59
I-36	Vranec	Palikura	latt 41.527579° / long 21.975896°	1,28	10,40	2,39	<1	0,72
I-37	Smederevka+T	Goligaz		0,52	77,21	0,52	<1	0,44
I-38	Kratosija	Bel Kamen	latt 41.430558° / long 21.997249°	1,36	15,04	1,63	1,20	1,15

Proba br.	Sorta na vino	Reon-atar	Primeroci od pocvi	Co, µg/l	Cr, µg/l	Ni, µg/l	Pb, µg/l	Zn, µg/ml
I-1	Kratosija	Debriste-Ramniste	latt 41.459362° / long 21.895683°	1,81	7,18	92,58	81,17	0,31
I-2	Smederevka	Debriste-Ramniste	latt 41.459362° / long 21.895683°	7,24	8,65	313,83	<5	0,15
I-3	Smederevka	Ljubas		2,12	3,09	41,62	80,28	1,12
I-4	Kavadarka	Ljubas		3,72	7,48	62,71	25,22	0,59
I-5	Burundec	Glisicki Atar	latt 41.460129° / long 22.014170°	0,48	1,37	22,18	15,56	0,23
I-6	Smederevka	Poroj(Nad Otpad)	latt 41.453508° / long 21.997288°	0,84	6,48	60,46	28,09	0,57
I-7	Smederevka	Drenovo	latt 41.432973° / long 21.881231°	2,24	19,70	119,95	53,18	0,23
I-8	Kratosija	Drenovo	latt 41.432892° / long 21.889044°	5,58	13,52	108,52	21,55	0,66
I-9	Burundec	Sirkovo	latt 41.445288° / long 21.907220°	0,96	<1	23,02	16,42	<0,1
I-10	Rizling	Ribarci	latt 41.507803° / long 21.976810°	10,57	15,06	26,68	36,92	0,35
I-11	Kratosija	Goligaz	latt 41.445470° / long 21.986805°	3,86	8,90	58,19	103,57	0,70
I-12	Vranec	Ovcka Reka	latt 41.436889° / long 22.054705°	3,50	9,81	9,35	18,33	0,78
I-13	Smederevka	Kurii-Lazarica	latt 41.521023° / long 22.023823°	3,38	4,68	11,99	12,61	0,66
I-14	Kaberne	Sopotsko	latt 41.483175° / long 22.043180°	1,39	4,46	17,98	59,09	0,12
I-15	Smederevka	Krivi Dol Resava	latt 41.403094° / long 21.977884°	6,63	21,79	75,89	28,02	0,30
I-16	Kratosija	Kalnica	latt 41.421496° / long 22.021953°	0,58	11,85	23,56	47,42	<0,1
I-17	Smederevka	Korija-Resava	latt 41.409952° / long 21.977952°	0,38	4,84	16,44	<5	<0,1
I-18	Kaberne	Sopot	latt 41.508380° / long 22.006101°	2,79	4,00	6,71	<5	0,13
I-19	Belan	Kopacot	latt 41.418623° / long 22.003520°	1,70	3,21	12,39	22,29	0,26
I-20	Kratosija	Kurii	latt 41.527615° / long 22.005905°	4,84	13,23	10,96	6,38	0,28
I-21	Sardone	Kurii	latt 41.527615° / long 22.005905°	3,10	12,64	<5	<5	0,14
I-22	Smederevka	Gradevica	latt 41.393553° / long 21.986142°	<0,1	22,06	37,19	37,15	<0,1
I-23	Smederevka	Dabniste	latt 41.384672° / long 22.006563°	0,39	5,30	19,17	24,45	0,11
I-24	Vranec	Begniste	latt 41.358727° / long 21.994742°	2,80	6,61	13,09	40,94	0,11
I-25	Merlo	Krnjevo-Plostovo	latt 41.310944° / long 22.125286°	0,18	5,41	15,52	66,80	0,33
I-26	Stanosina	Dabniste	latt 41.384672° / long 22.006563°	0,74	12,50	13,10	6,02	0,10
I-27	Kratosija	Kruska	latt 41.465574° / long 22.044982°	3,33	19,82	31,73	218,34	0,77
I-28	Vranec	Mokliste	latt 41.387880° / long 22.046183°	<0,1	2,45	33,73	<5	<0,1
I-29	Smederevka+K	Rosoman(Konjarovec)	latt 41.520796° / long 21.931591°	1,85	10,44	21,21	72,69	0,26
I-30	Kratosija	Dolni Disan	latt 41.448101° / long 22.090495°	0,43	2,71	<5	<5	<0,1
I-31	Rekaciteli	Krnjevo(Plostovo)	latt 41.313702° / long 22.125842°	<0,1	1,87	<5	218,99	0,24
I-32	Kaberne	Krnjevo(Poleto)	latt 41.310946° / long 22.131133°	2,02	99,53	56,05	26,89	0,04
I-33	Kratosija	Ljubas	latt 41.443418° / long 21.987745°	1,35	13,16	44,07	54,60	0,90
I-34	Smederevka	Belgrad	latt 41.424559° / long 22.041539°	3,40	8,16	27,29	289,79	0,59
I-35	Belan	Sivec		6,73	30,09	93,29	156,75	0,37
I-36	Vranec	Palikura	latt 41.527579° / long 21.975896°	0,78	12,49	31,84	25,44	<0,1
I-37	Smederevka+T	Goligaz		<0,1	4,04	<5	90,70	0,32
I-38	Kratosija	Bel Kamen	latt 41.430558° / long 21.997249°	1,50	18,46	37,26	49,56	0,18

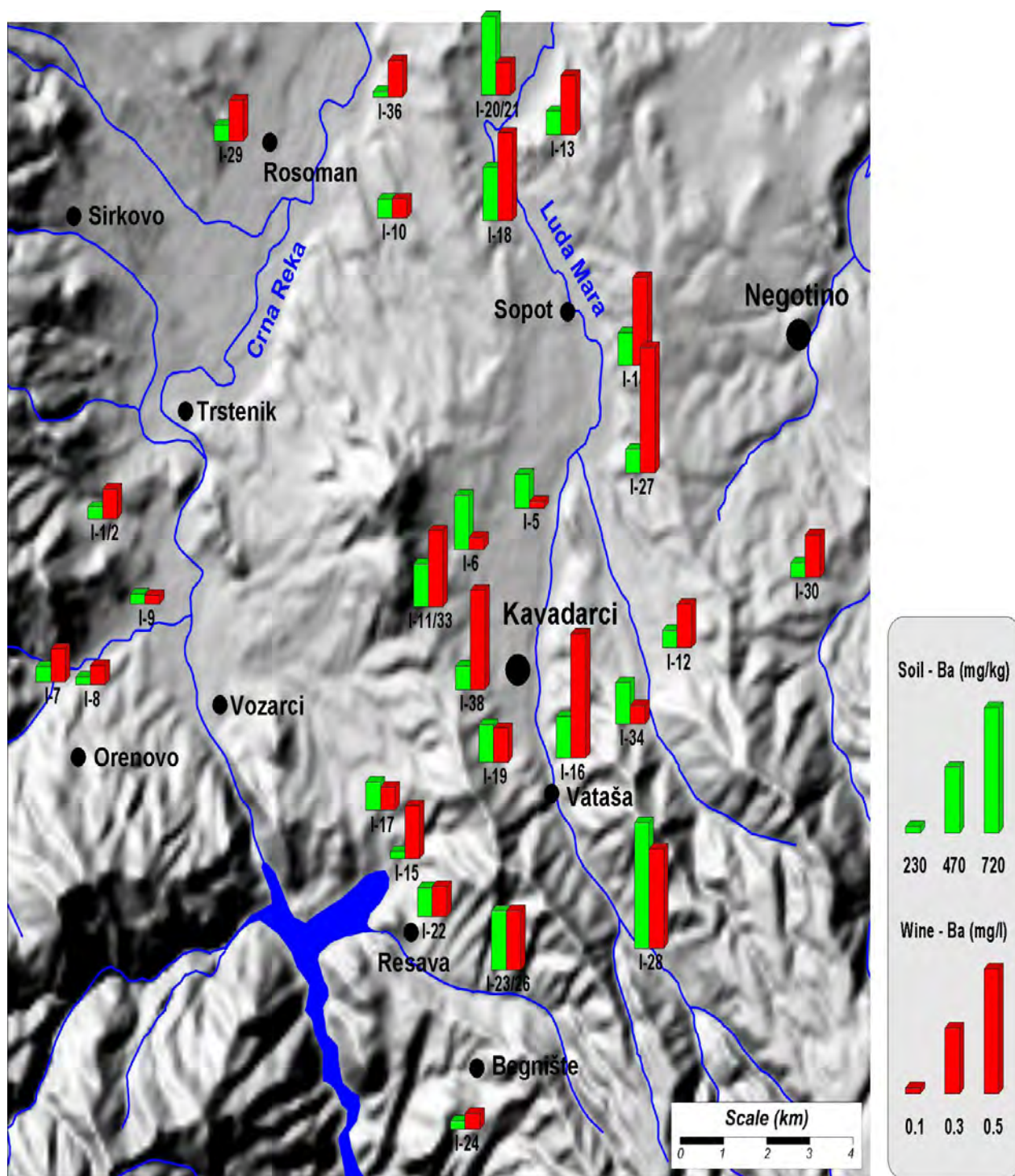


Сл. 23. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Al_{\text{почви}} / Al_{\text{вина}}$ )



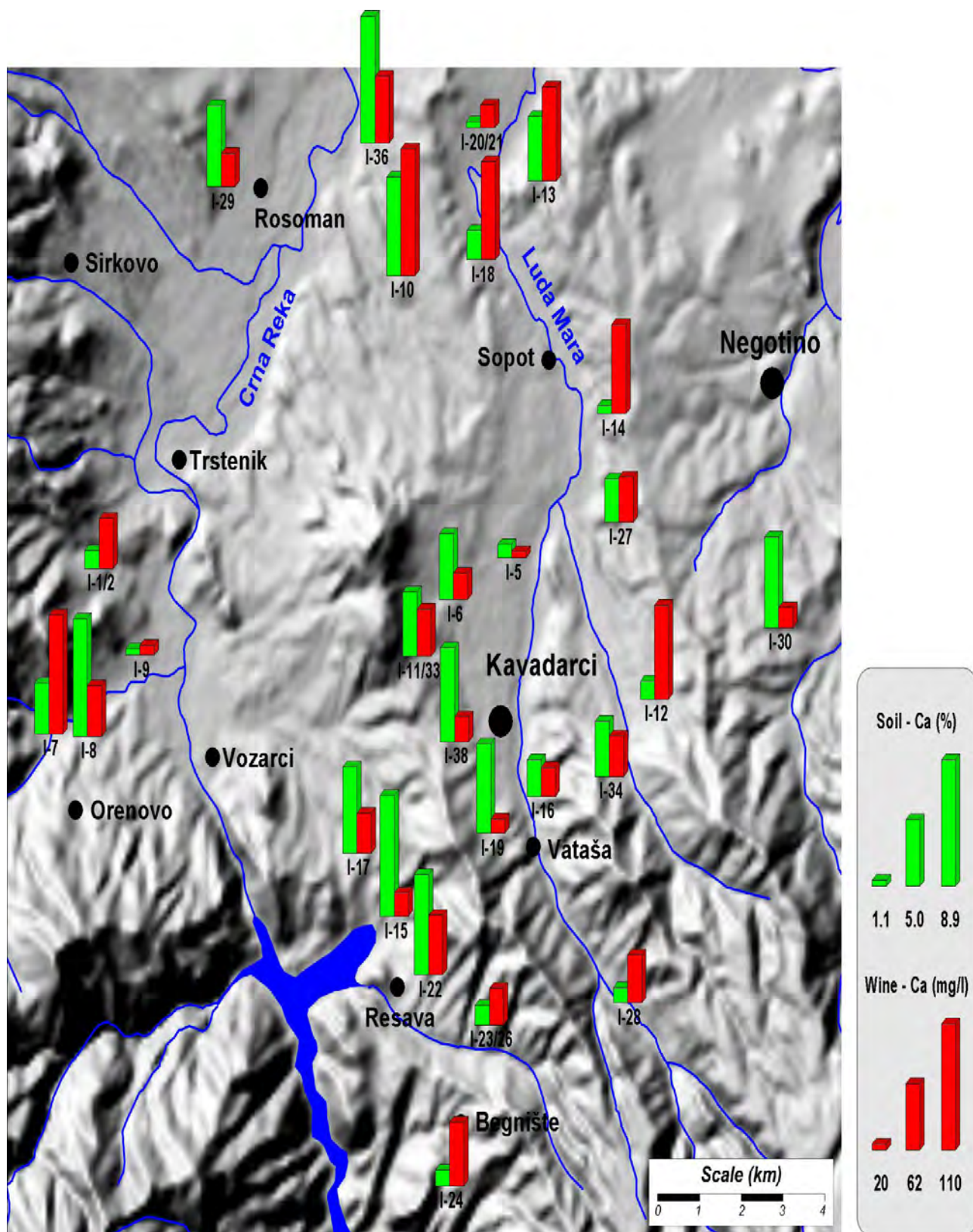


Сл. 24. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $As_{\text{почви}} / As_{\text{вина}}$ )



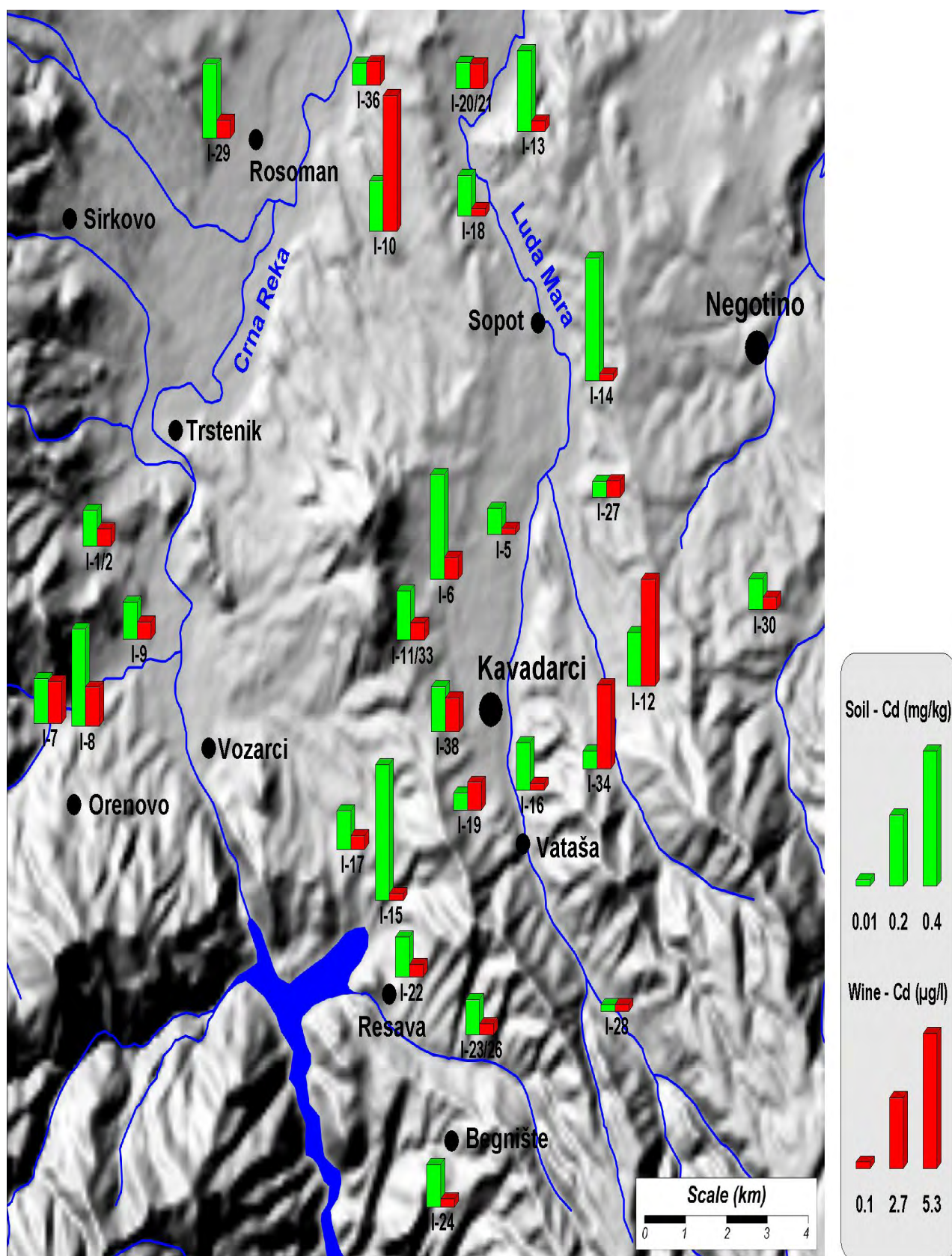
Сл. 25. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Ba_{\text{почви}} / Ba_{\text{вина}}$ )





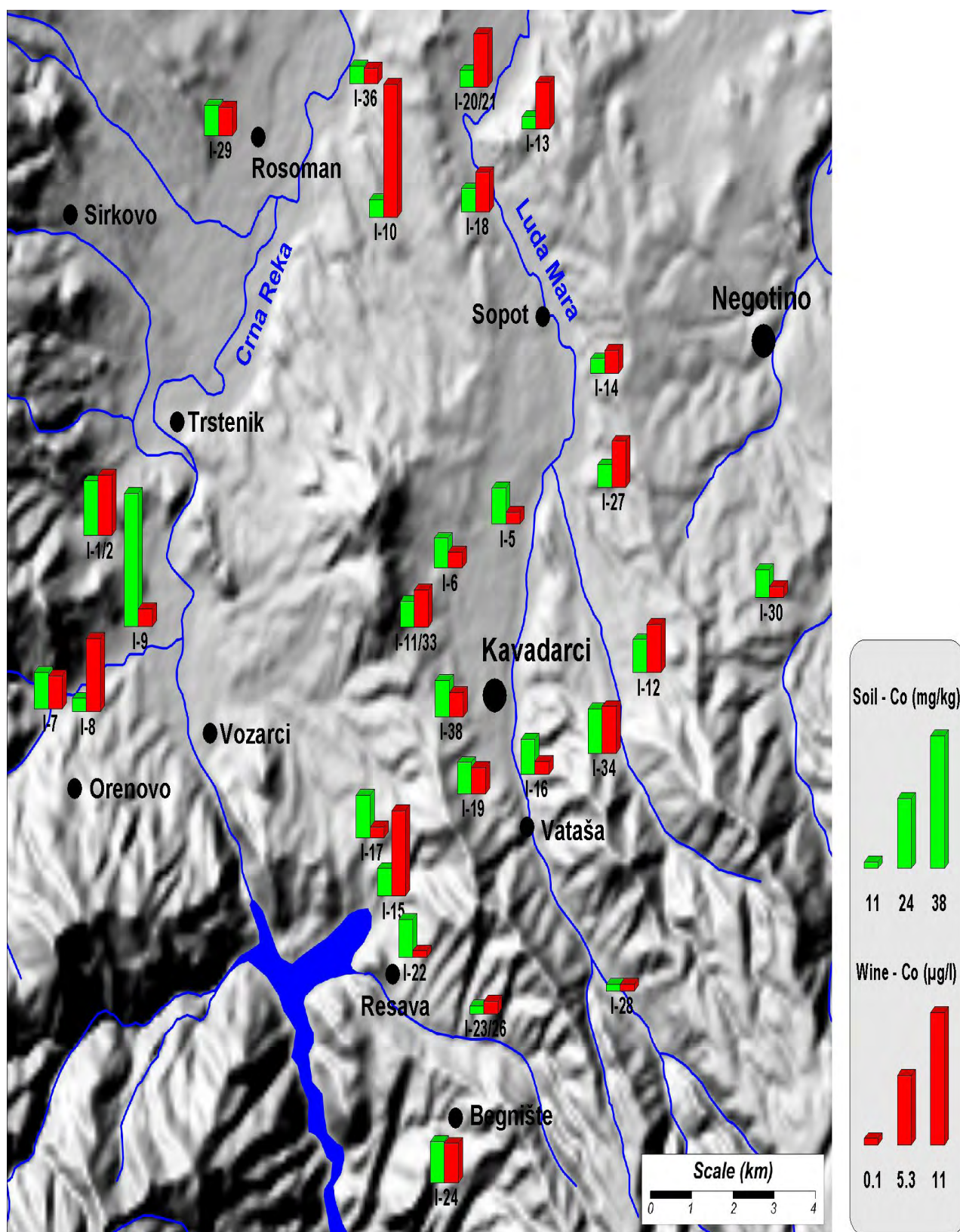
Сл. 26. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Ca_{\text{почви}} / Ca_{\text{вина}}$ )





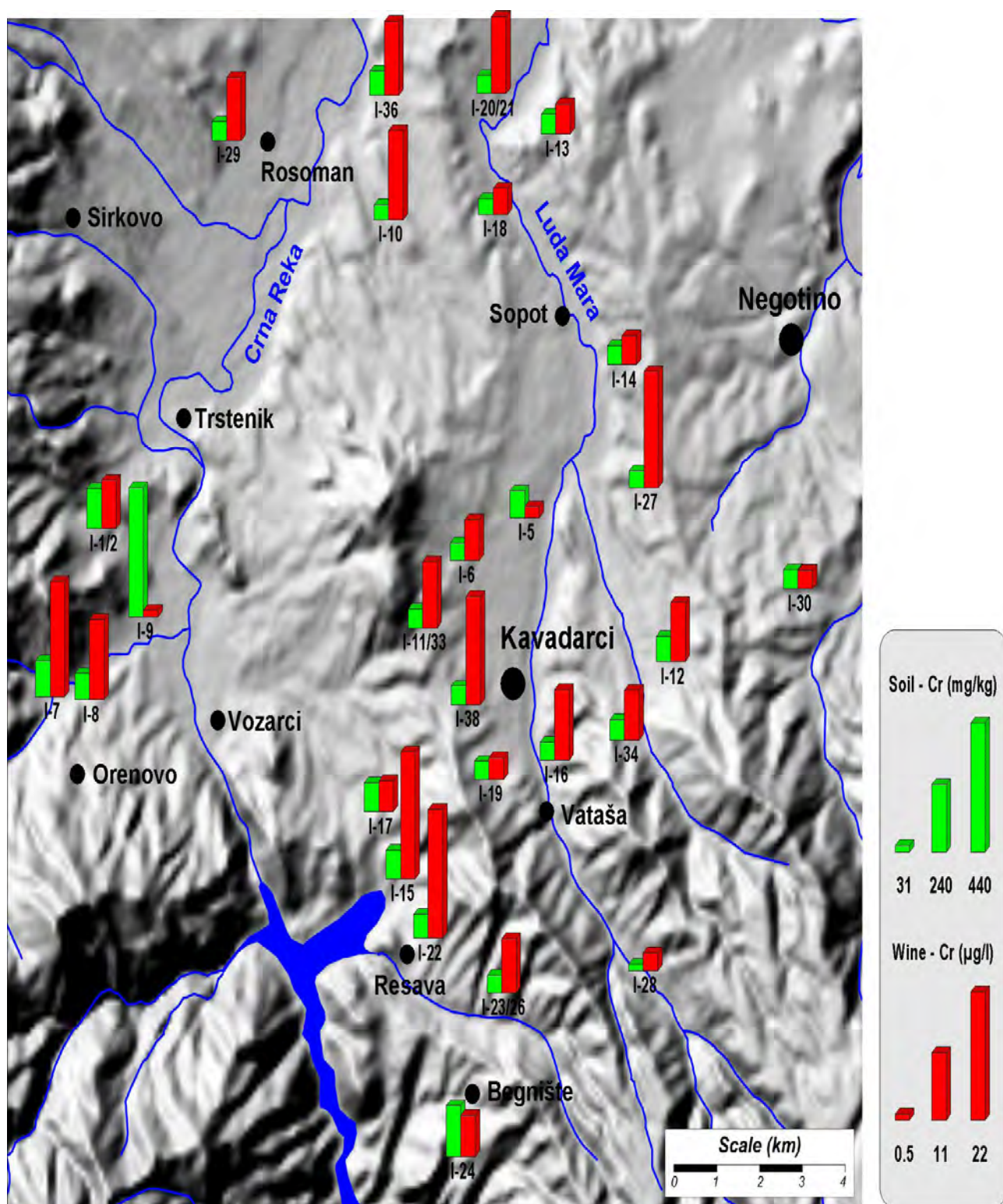
Сл. 27. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Cd_{\text{почви}} / Cd_{\text{вина}}$ )





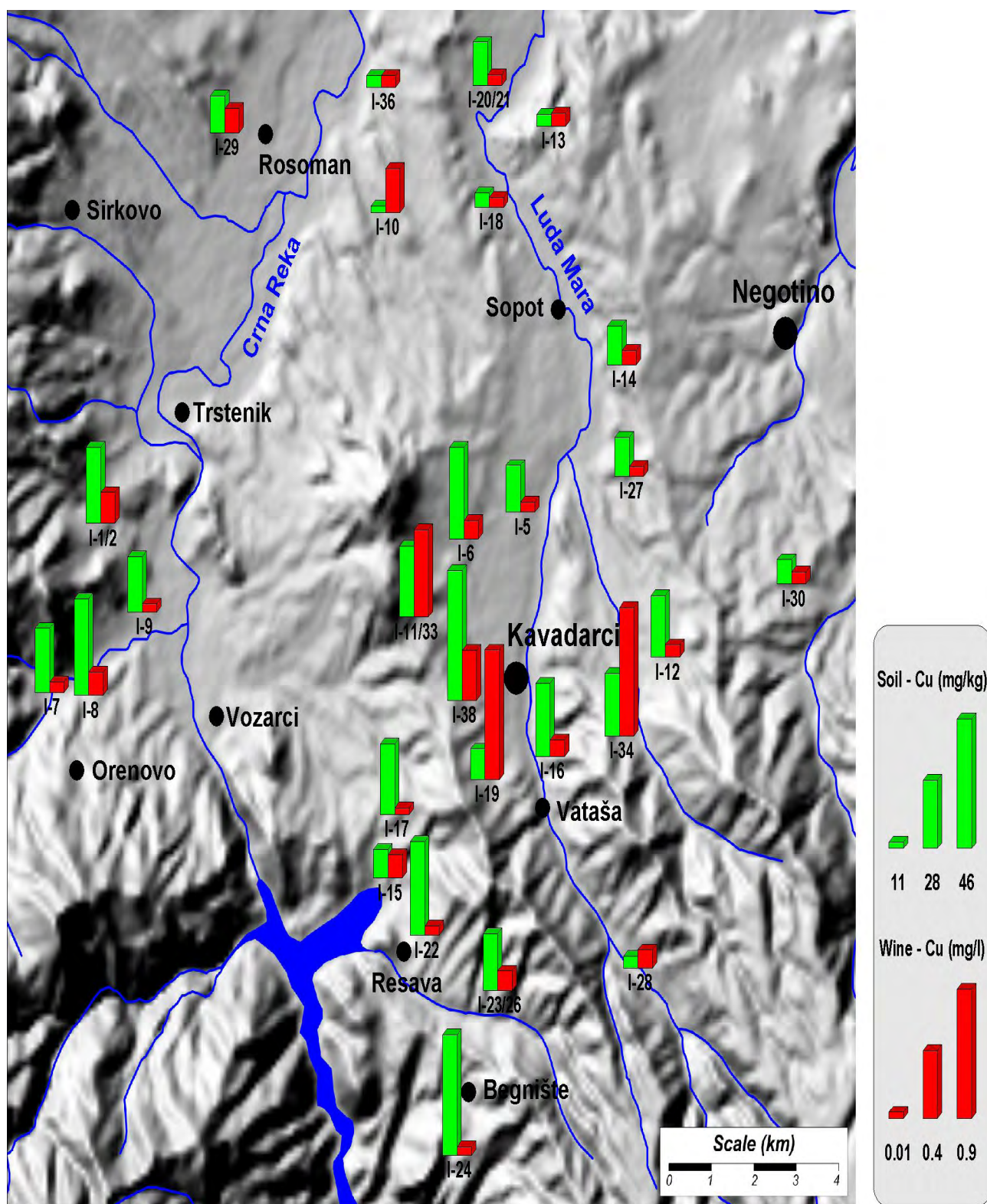
Сл. 28. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Co_{\text{почви}} / Co_{\text{вина}}$ )



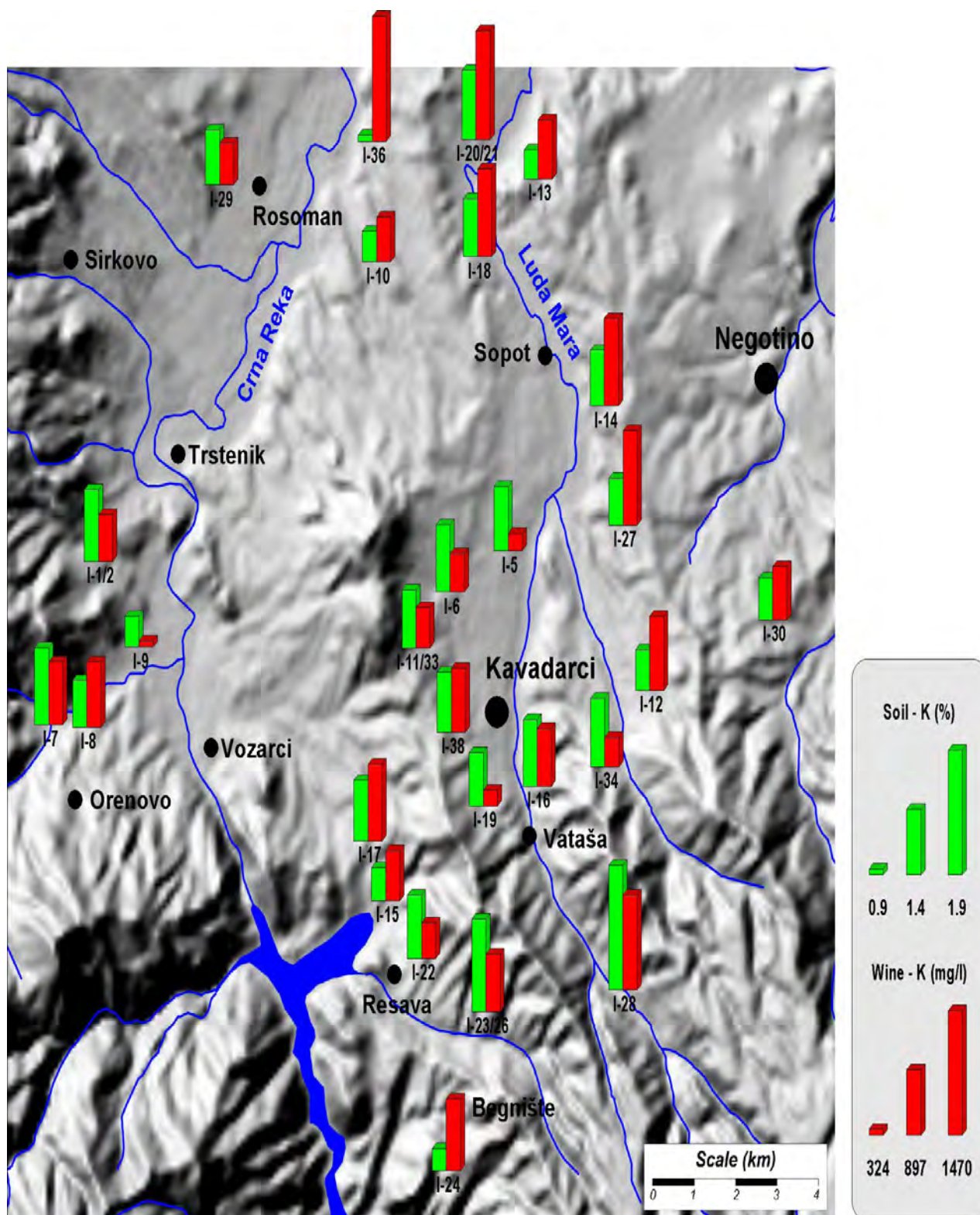


Сл. 29. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Cr_{\text{почви}} / Cr_{\text{вина}}$ )



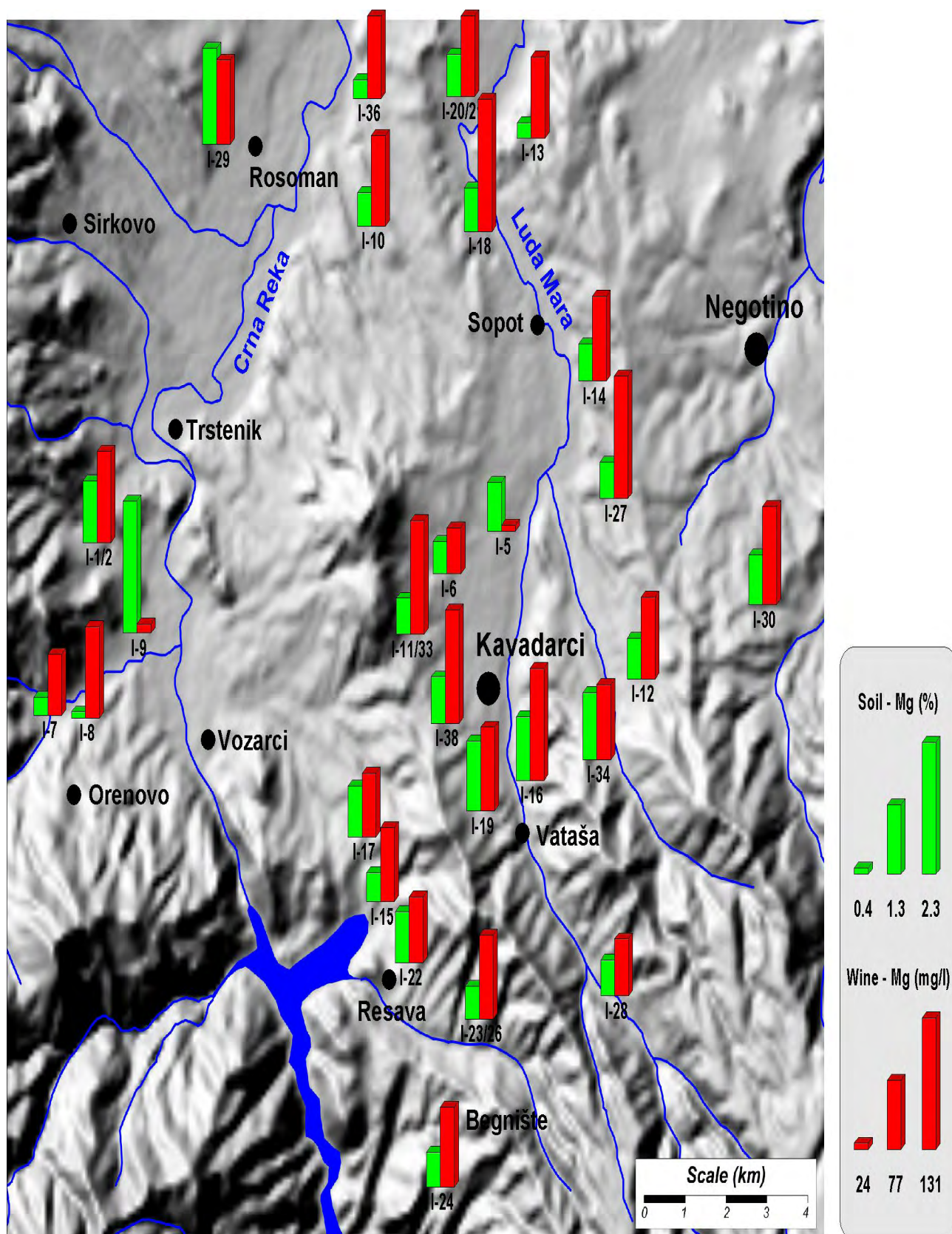


Сл. 30. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Cu_{\text{почви}} / Cu_{\text{вина}}$ )



Сл. 31. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $K_{\text{почви}} / K_{\text{вина}}$ )



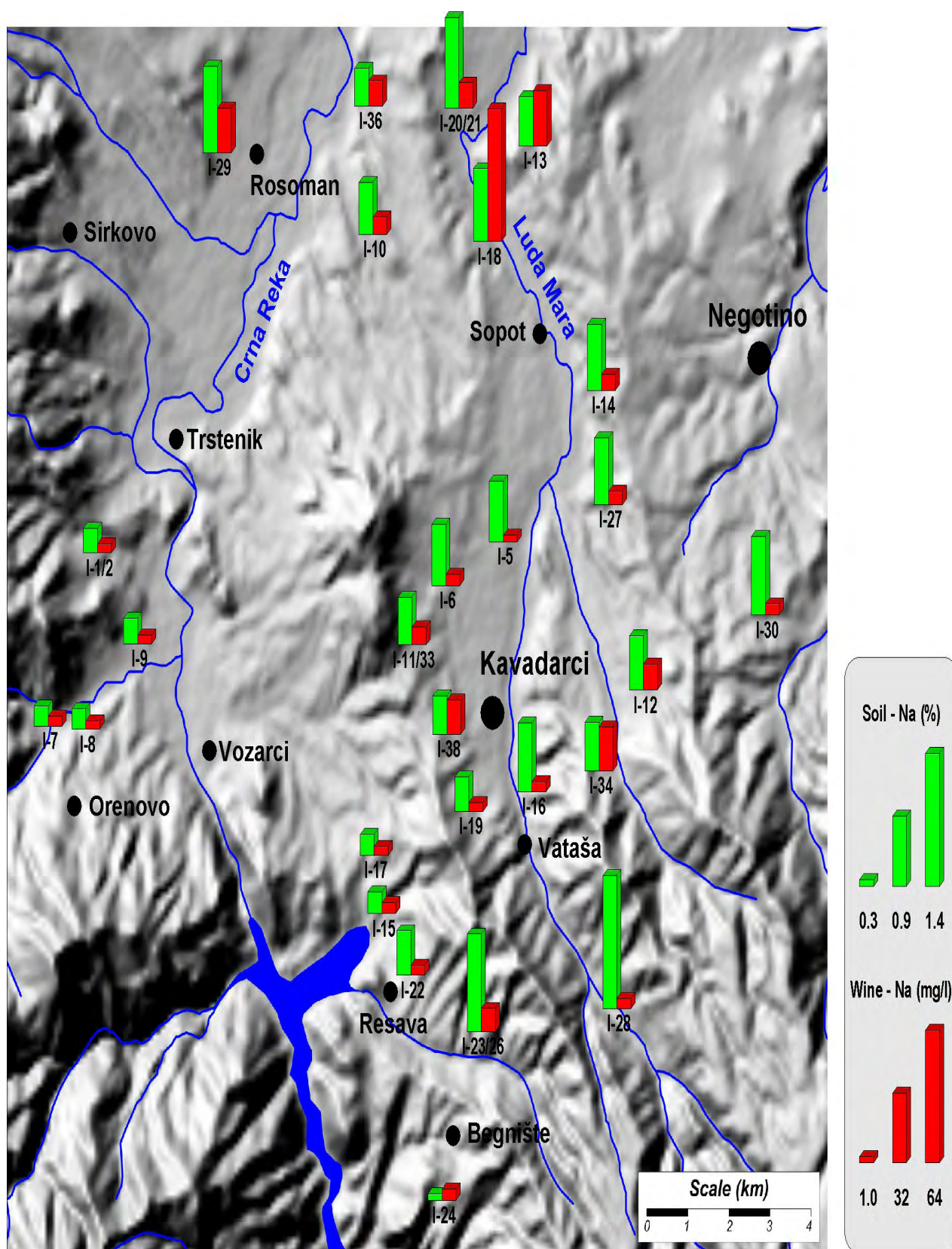


Сл. 32. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Mg_{\text{почви}} / Mg_{\text{вина}}$ )



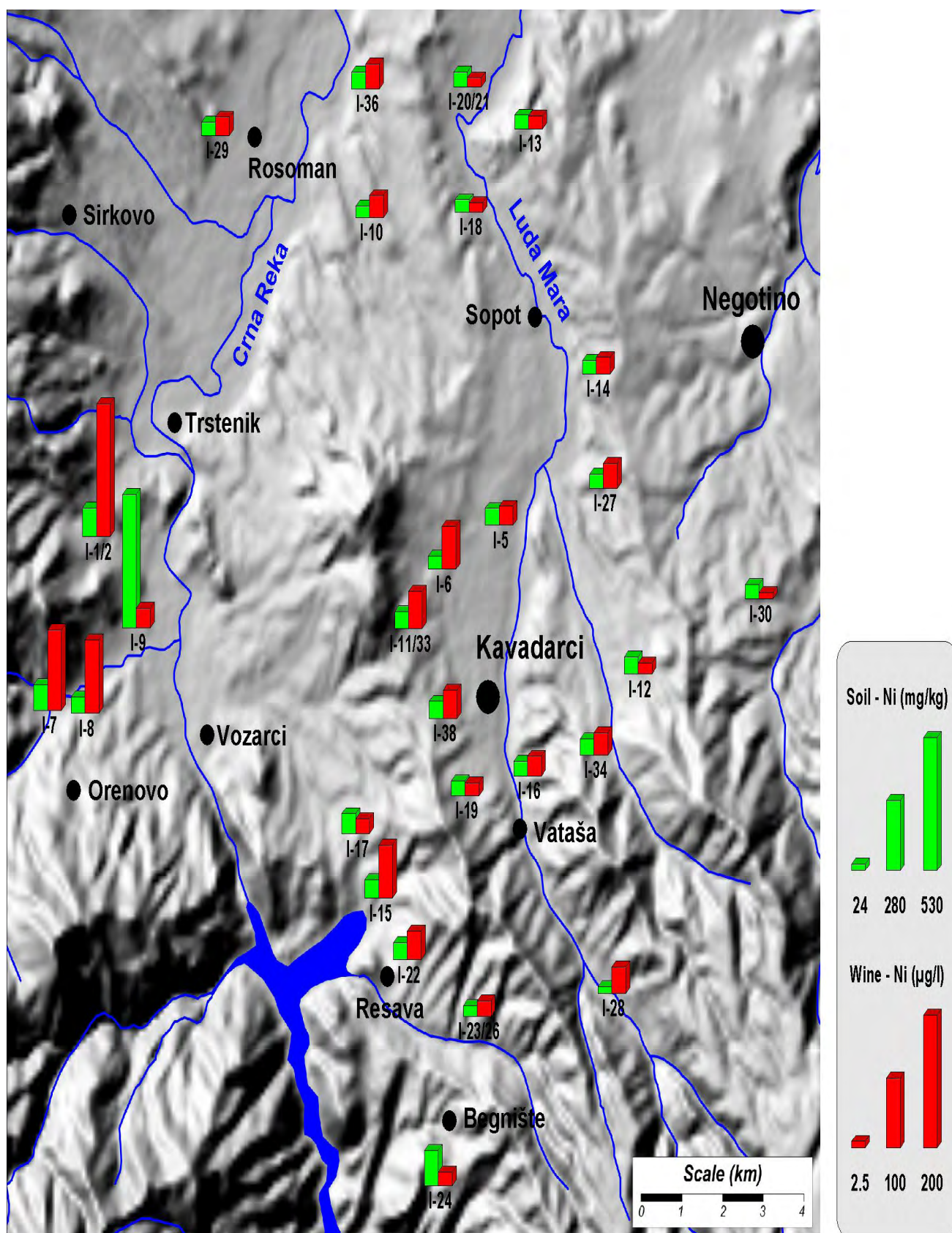






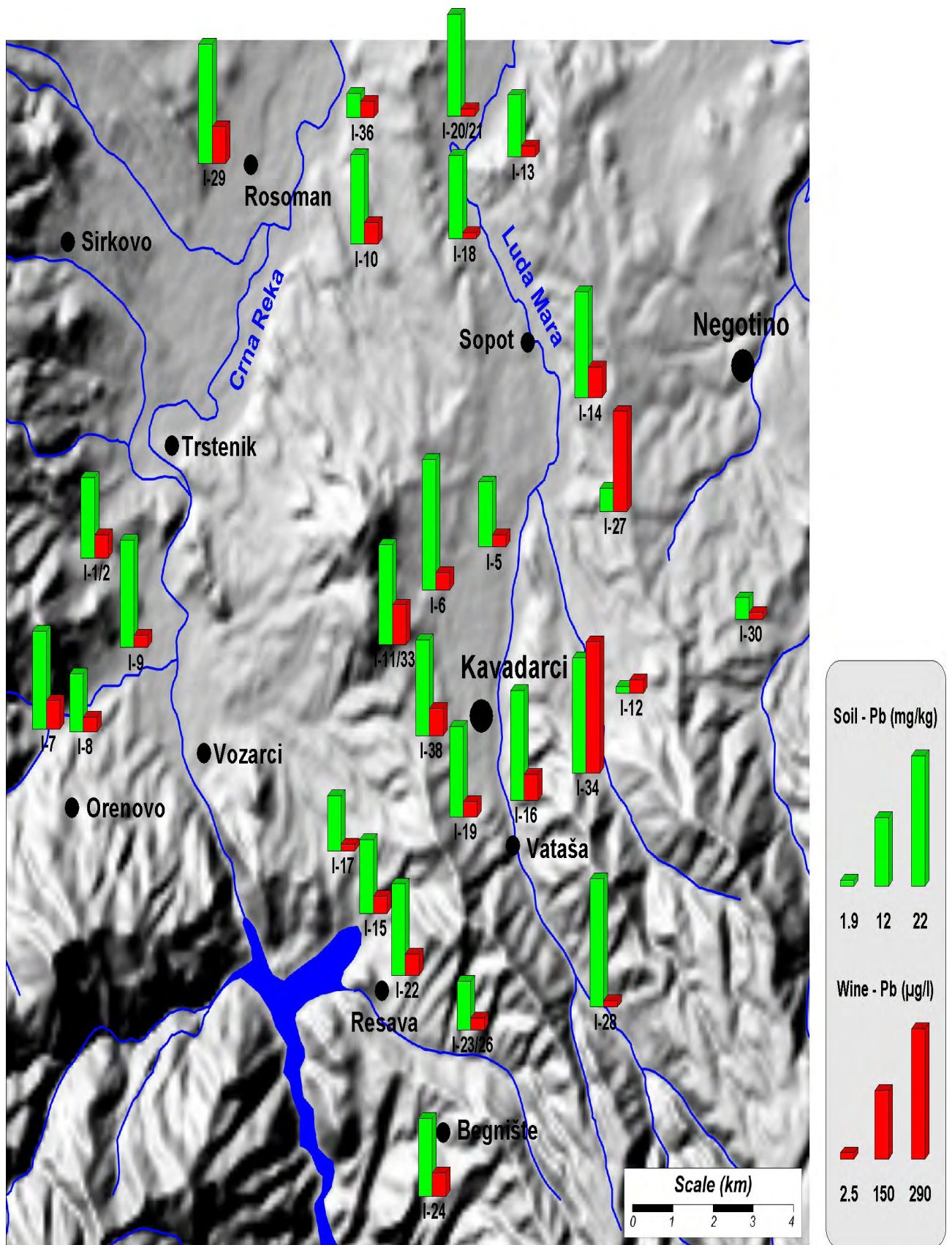
Сл. 34. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Na_{\text{почви}} / Na_{\text{вина}}$ )





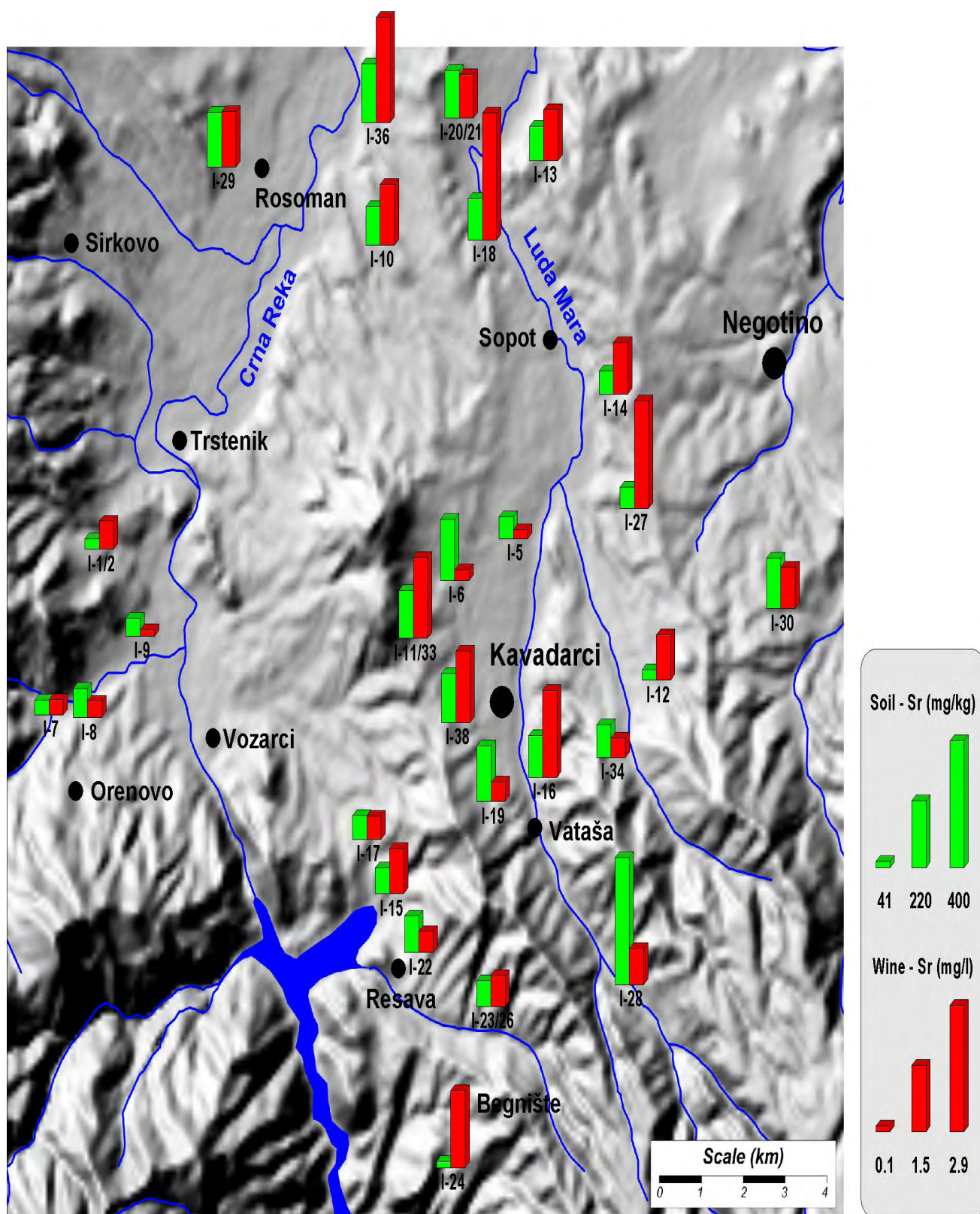
Сл. 35. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Ni_{\text{почви}} / Ni_{\text{вина}}$ )





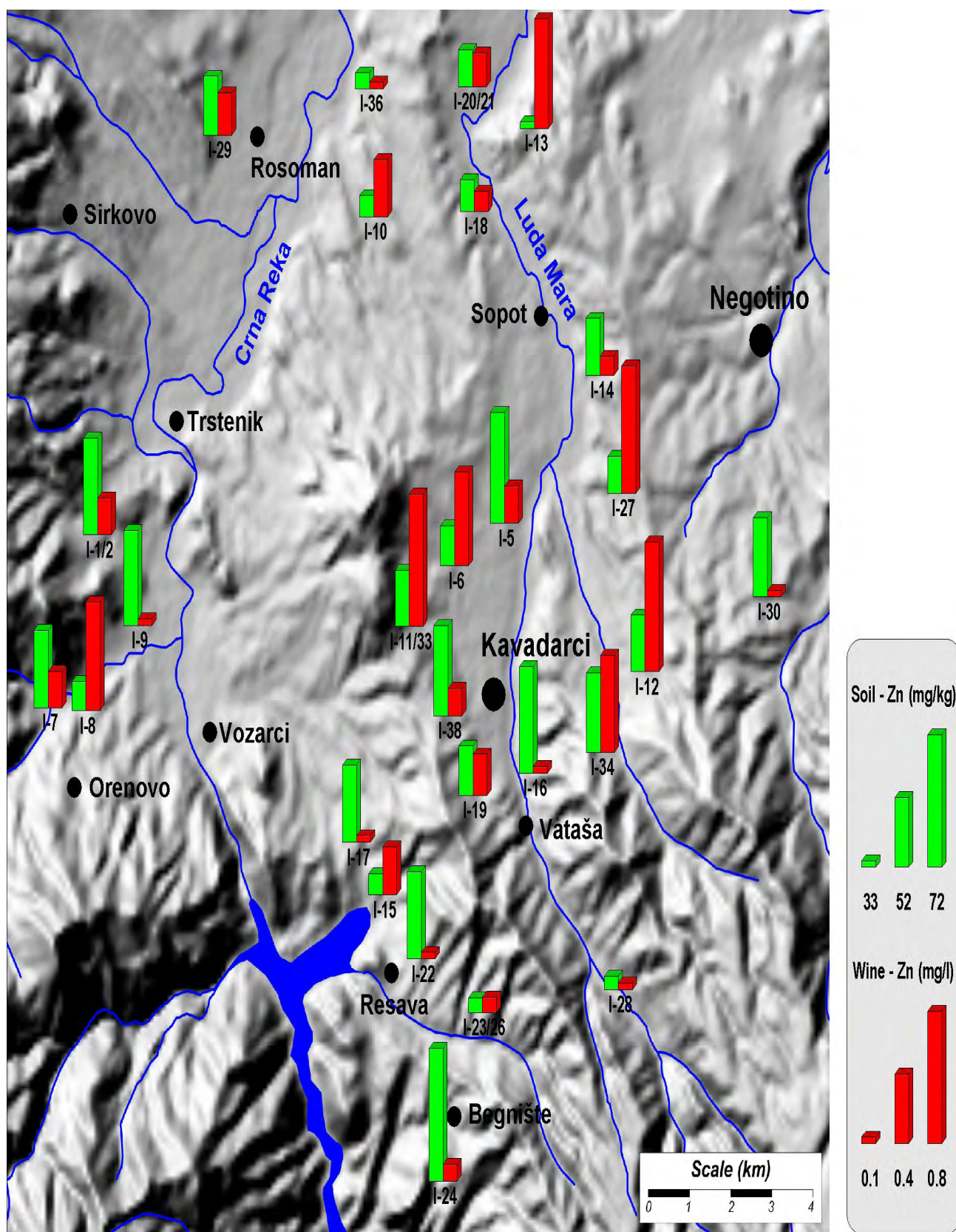
Сл. 36. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Pb_{\text{почви}} / Pb_{\text{вина}}$ )





Сл. 37. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Sr_{\text{почви}} / Sr_{\text{вина}}$ )





Сл. 38. Просторна положба на земените примероци од вина и почви и нивна геохемиска корелација ( $Zn_{\text{почви}} / Zn_{\text{вина}}$ )



Табела 7. Статистички параметри од анализираните примероци од вина

Статистички параметри												
Вино (n=31)												
	X	Xg	Md	Min	P10	P25	P75	P90	Max	s	A	E
Al	0,7700	0,5100	0,5500	0,1000	0,1700	0,2700	0,9600	1,2000	4,9000	0,9100	3,5200	14,9200
As	34,0000	9,9000	28,0000	0,5000	0,5000	0,5000	53,0000	87,0000	130,0000	36,0000	1,0300	0,3800
Ba	0,2200	0,1900	0,1800	0,0580	0,0920	0,1200	0,3400	0,3800	0,4700	0,1200	0,7800	-0,5500
Ca	51,0000	47,0000	47,0000	20,0000	30,0000	34,0000	61,0000	82,0000	110,0000	22,0000	0,9500	0,2800
Cd	0,8700	0,3800	0,4600	0,0500	0,0500	0,1200	0,9200	1,5000	5,3000	1,2000	2,5200	6,3700
Co	2,3000	1,2000	1,7000	0,0500	0,1800	0,5700	3,4000	4,5000	11,0000	2,3000	1,8000	4,4100
Cr	12,0000	7,6000	8,9000	0,5000	2,4000	4,5000	14,0000	20,0000	100,0000	17,0000	4,4800	22,7400
Cu	0,2200	0,0930	0,0790	0,0087	0,0290	0,0360	0,1800	0,8700	1,4000	0,3500	2,3800	4,8700
K	840,0000	790,0000	820,0000	320,0000	430,0000	637,0000	1000,0000	1200,0000	1600,0000	310,0000	0,5300	0,2600
Mg	87,0000	83,0000	88,0000	24,0000	67,0000	81,0000	96,0000	120,0000	130,0000	23,0000	-0,9200	1,9900
Mn	1,4000	1,3000	1,2000	0,4800	0,7400	1,1000	1,5000	1,9000	3,0000	0,5400	1,1300	2,0300
Na	9,5000	5,5000	3,6000	1,0000	2,0000	2,5000	11,0000	20,0000	64,0000	13,0000	3,0700	11,4600
Ni	38,0000	24,0000	24,0000	2,5000	6,7000	13,0000	44,0000	76,0000	200,0000	42,0000	2,5800	7,8600
Pb	53,0000	27,0000	28,0000	2,5000	2,5000	16,0000	55,0000	100,0000	290,0000	68,0000	2,4300	5,6200
Sr	1,1000	0,8200	0,9500	0,1500	0,3500	0,4400	1,4000	2,4000	2,9000	0,7400	0,9700	0,0900
Zn	0,3000	0,1900	0,2300	0,0360	0,0500	0,0500	0,5700	0,7000	0,9000	0,2600	0,9300	-0,4400

Табела 8. Коефициенти на корелација од анализираните примероци од вина

Коефициент на корелација																
Вино																
Al	1.00															
As	0.18	1.00														
Ba	0.28	-0.10	1.00													
Ca	0.18	0.11	0.04	1.00												
Cd	0.44	0.37	-0.23	0.44	1.00											
Co	0.33	0.20	-0.17	0.42	0.59	1.00										
Cr	0.88	0.01	0.37	0.01	0.18	0.12	1.00									
Cu	-0.06	0.14	-0.05	-0.08	0.09	0.05	-0.09	1.00								
K	0.50	-0.12	0.50	0.28	-0.01	0.01	0.51	-0.34	1.00							
Mg	0.11	0.04	0.60	0.26	0.05	0.25	0.13	0.14	0.32	1.00						
Mn	0.21	-0.03	0.12	0.55	0.43	0.64	0.10	0.15	0.11	0.52	1.00					
Na	0.03	0.18	0.19	0.26	0.02	0.01	-0.07	-0.09	0.11	0.38	-0.02	1.00				
Ni	0.01	-0.38	-0.11	0.10	0.01	0.31	0.20	-0.03	-0.03	0.01	0.24	-0.30	1.00			
Pb	-0.03	-0.25	0.08	-0.07	0.19	0.04	-0.03	0.35	-0.24	0.20	0.07	0.16	-0.04	1.00		
Sr	0.07	-0.11	0.51	0.28	-0.09	0.19	0.01	-0.05	0.39	0.72	0.44	0.39	-0.19	0.07	1.00	
Zn	-0.14	0.02	0.03	0.17	0.33	0.37	-0.10	0.24	-0.16	0.26	0.27	0.02	0.12	0.37	0.09	1.00
	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn

Табела 9. Коефициент на корелација помеѓу парот (почва-вино)

Почви - Вино	
Al	-0.04
As	0.11
Ba	0.23
Ca	0.02
Cd	-0.06
Co	-0.26
Cr	-0.04
Cu	0.04
K	0.00
Mg	-0.30
Mn	-0.40
Na	0.11
Ni	0.03
Pb	0.27
Sr	0.16
Zn	-0.26

Од прикажаните резултати кои се однесуваат на корелацијата помеѓу застапеноста на макроелементите и елементите во траги во почвите и вината кои се произведени во домашни услови во областа Тиквеш може да се констатира дека нема некоја нагласена корелација во определени елементни парови (табела 9). Непостоењето на значителна корелација помеѓу анализираните почви и анализираните вина би требало да се објасни преку малиот број на примероци кои се предмет на истражување, како и преку процесите на концентрација на микроелементите во вината.

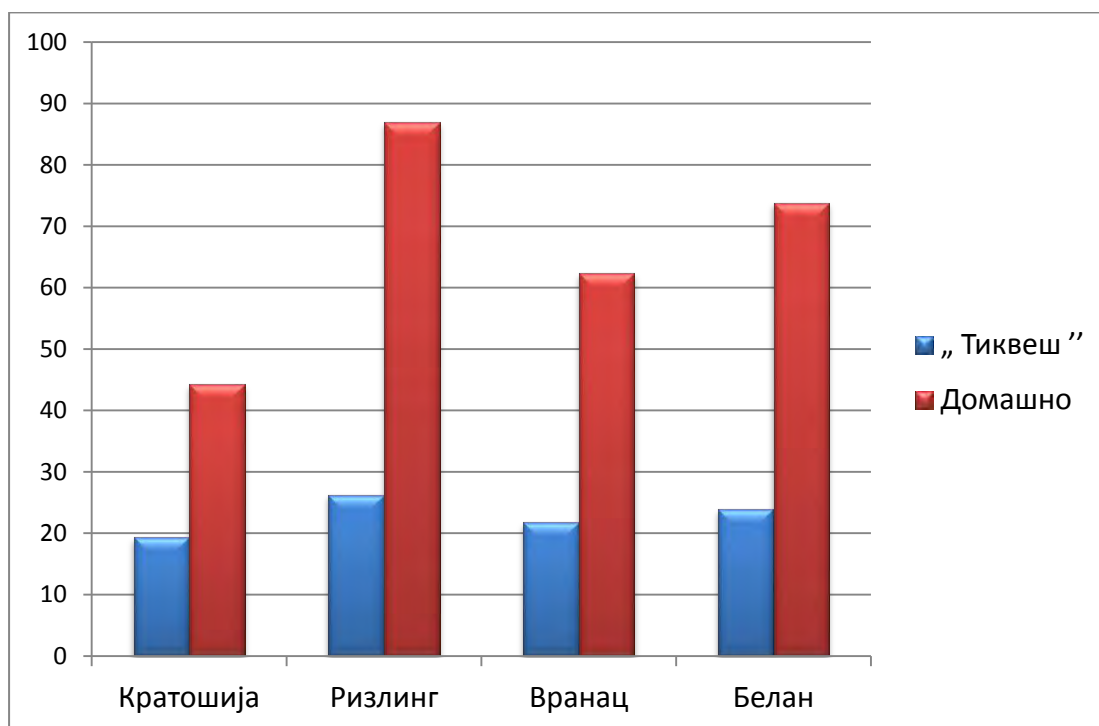
Од друга страна, интересни се корелациите кои се однесуваат на концентрацијата на одредени елементи во траги во вината кои се произведени во домашни услови и вината кои се произведени во винариите во Република Македонија.

Од сликите 39 и 40, на кои се прикажани концентрациите на As (сл.39) и концентрациите на Pb (сл.40) може да се забележи дека имаме поголеми концентрации на овие два елемента во вината кои се произведени во домашни услови, со еден мал исклучок кај виното *вранец* и содржината на Pb која е приближно идентична во двата типа на вино.

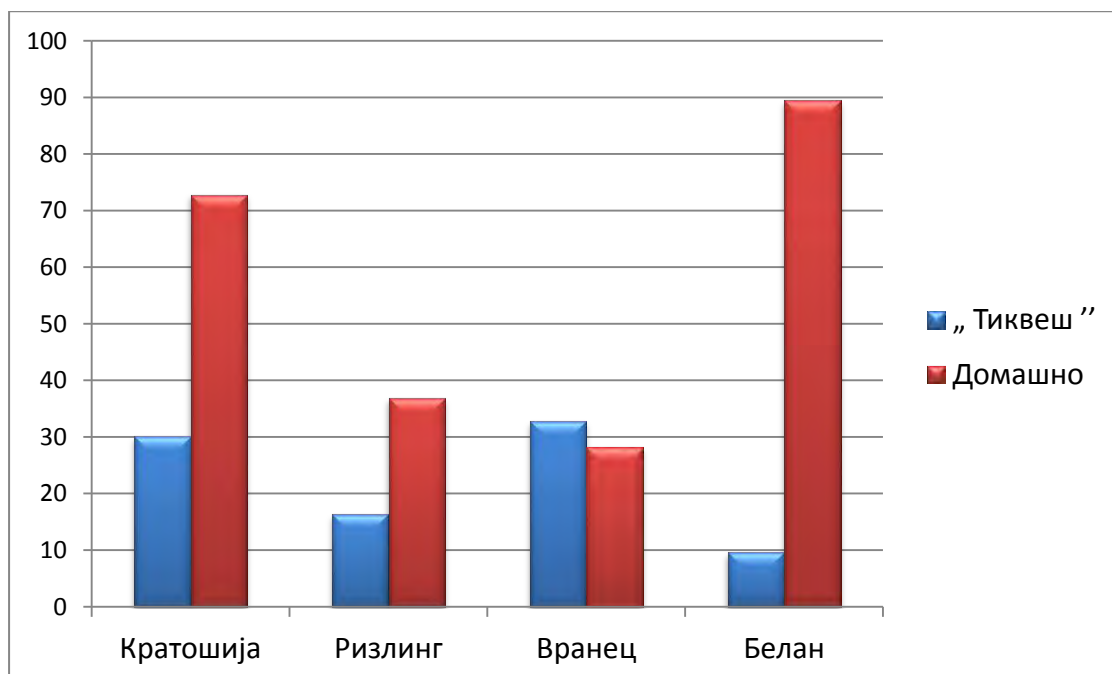
На сликата 41 е прикажан односот на содржините на Cd, Ni и Cr во белото и црвеното вино, кое е произведено во домашни услови и во условите на винаријата „Тиквеш“. Од оваа слика може да се констатира дека имаме поголеми концентрациите на Cd и Ni во белото и црвеното вино кое е произведено во домашни услови. Треба да се спомене дека овој тренд на



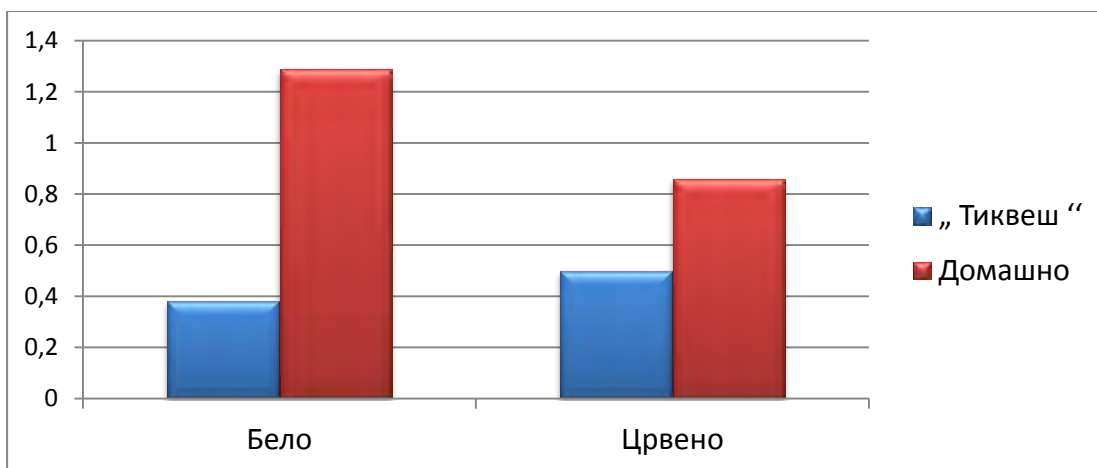
поголеми концентрации на елементите во вината кои се произведени во домашни услови не ја следи концентрацијата на Cr.



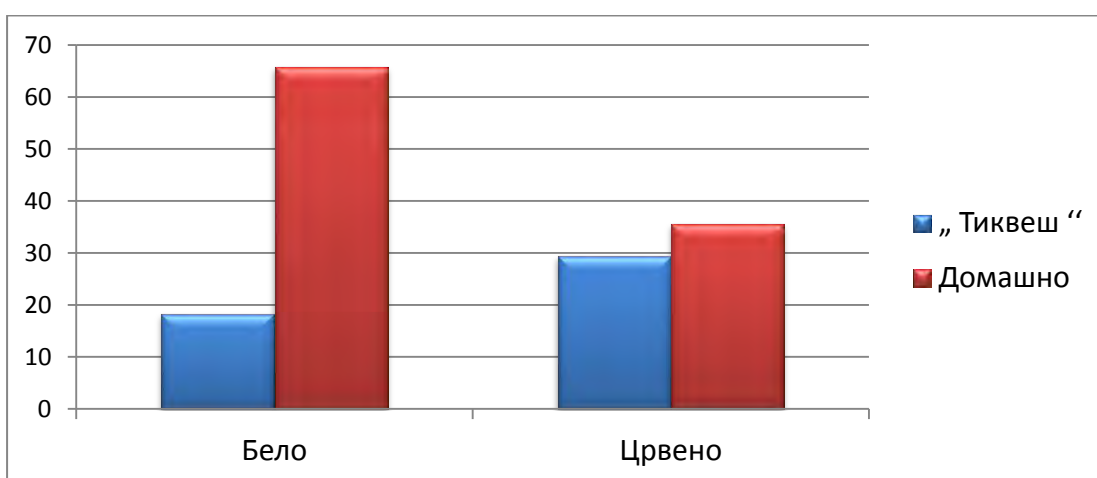
Сл. 39. Содржина на As(µg/l) во вината произведени во домашни услови и вината произведени во винаријата „Тиквеш“



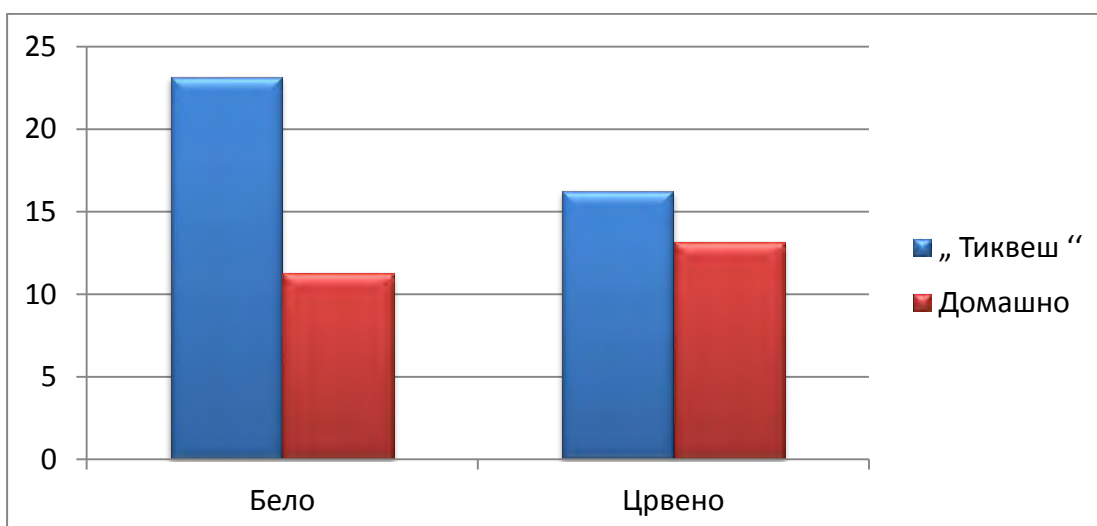
Сл. 40. Содржина на Pb As(µg/l) во вината произведени во домашни услови и вината произведени во винаријата „Тиквеш“



а) Cd (µg/l)



б) Ni (µg/l)



в) Cr (µg/l)

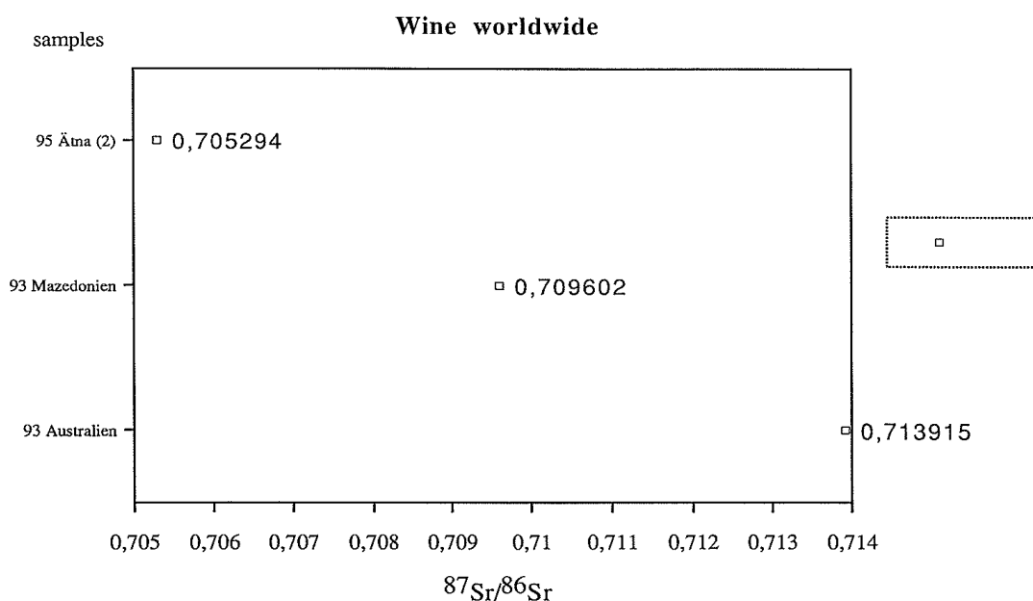
Сл. 41. Содржина на Cd, Ni и Cr во бело и црвено вино произведено во домашни услови и во винаријата Тиквеш

Треба да се спомене дека овој тренд на распределба на елементите во траги во белите и црвените вина произведени во домашни услови и во услови на востановена технологија (винарии) се забележува и во останатите вински региони во Република Македонија (в. *Додаток*), како што се: „Лозар“ - Велес, Џумајлија, „Винојуг“ - Гевгелија, „Лозар“ - Битола, Штип.

Објаснувањето на оваа појава најверојатно треба да се побара во начинот и средствата за филтрирање на вината кои се користат во Република Македонија.

### 5.3. ИЗОТОПСКИ ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) ИСПИТУВАЊА НА ВИНО ОД ОБЛАСТА ТИКВЕШ

Во рамките на овој магистерски труд се презентирани и истражувања кои се направени во насока на воведување на метода на одредба на потеклото на виното со примена на методите на изотопната геохемија. Имено, денес во светот нашироко се применуваат изотопите на стронциумот во определувањето на потеклото на виното. За таа цел се собрани определен број на примероци од областа Тиквеш и добиените резултати се прикажани на сл. 42.



Сл. 42. Одредба на потеклото на виното со примена на изотопите на стронциумот  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (Max-Planck Institut Mainz, Germany)



## 6. ЗАКЛУЧОК

Магистерската работа со наслов „ГЕОХЕМИСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ВИНА ПРОИЗВЕДЕНИ ВО ДОМАШНИ УСЛОВИ ВО ОБЛАСТА ТИКВЕШ“ во себе ги вклучува истражувањата кои се направени во текот на 2009/2010 година на терените во областа Тиквеш, а во насока на одредување на геохемиските карактеристики на вината кои се произведени во домашни услови. За постигнување на оваа цел се собрани поголем број на примероци:

- вина кои се произведени во домашни услови во областа Тиквеш;
- примероци почви под лозјата од кои со преработка на грозјето се произведени вината во домашни услови;
- примероци од вина кои се произведени во винариите во Република Македонија.

Собраните примероци се приготвени за геохемиски испитувања со примена на стандардните ISO-постапки за приготвување на примероци од почви и вина и истите потоа се анализирани со примена на методите на ICP-AES и ETASS. Во овие геохемиски испитувања се одредени следниве елементи: Al, Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, Sr, As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb и Zn.

Добиените резултати се статистички обработени и графички прикажани на геохемиските карти, при што е извршена корелација со претходните истражувања на почвите кои се направени во овие региони. Споредбените анализи покажуваат исклучително поклопување на вредностите со многу мали отстапки кои можат да се сметаат за безначајни.

Резултатите од геохемиските испитувања на вината кои се произведени во домашни услови покажуваат концентрација на елементите во траги кои се во границите на публикуваните вредности за вакви геохемиски медиуми.

Антропогените импакти кои можат да се претпостават дека постојат во областа Тиквеш (топилница за фероникел „ФЕНИИНДУСТРИ“) немаат голема рефлексија врз добиените аналитички податоци и истите во оваа пригода би можеле да се дефинираат како потенцијални за иднината доколку се зголеми интензитетот на антропогениот импакт.

Направените статистички обработки за корелативните врски кои постојат помеѓу концентрацијата на определена елементна матрица во системот почва/вино од овие истражувања не зборуваат во насока на голема или пак нагласена корелативност.

Отсуството на нагласената корелативност која во основа би можела да се претпостави дека постои е последица на бројот на примероци, како и недоволната веродостојност на произведеното вино токму од површините под

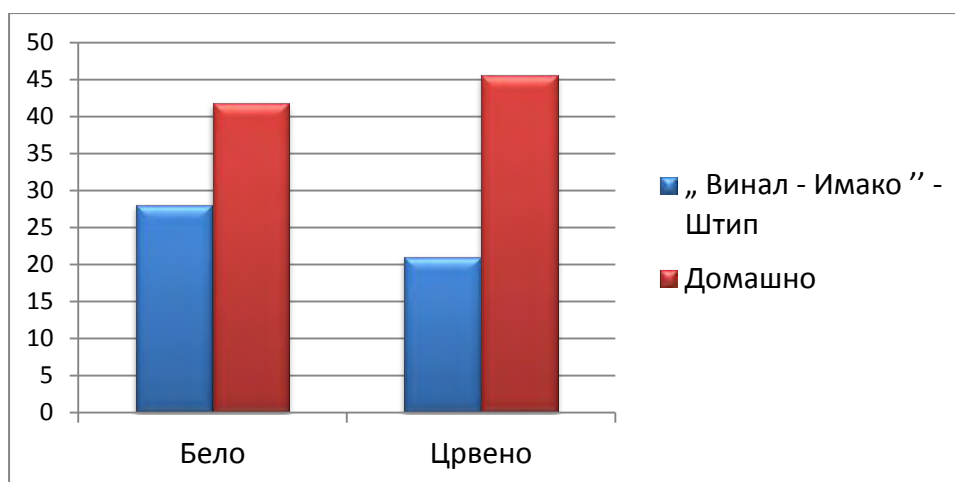
лозја кои се предмет на геохемиска обработка. Ова во наредниот период ќе се провери со понатмошно земање на примероци и водење на поголема контрола во потеклото на произведеното вино.

Направените анализи за застапеноста на елементите во траги од групата на Cd, Ni, Cr, Pb и As во белите и црвените вина кои се произведени во домашни и индустриски услови покажуваат многу голема корелативност во најголемиот дел од винските региони во Република Македонија (Тиквеш, Овче Поле, Велес, Битола, Гевгелија, Штип). Имено, и кај белите и кај црвените вина се зголемени концентрациите на елементите Cd, Ni, As и Pb во вината кои се произведени во домашни услови во однос на вината кои се произведени во индустриски услови (винарии). Само кај елементот хром се појавува зголемена концентрација кај вината кои се произведени во индустриски услови.

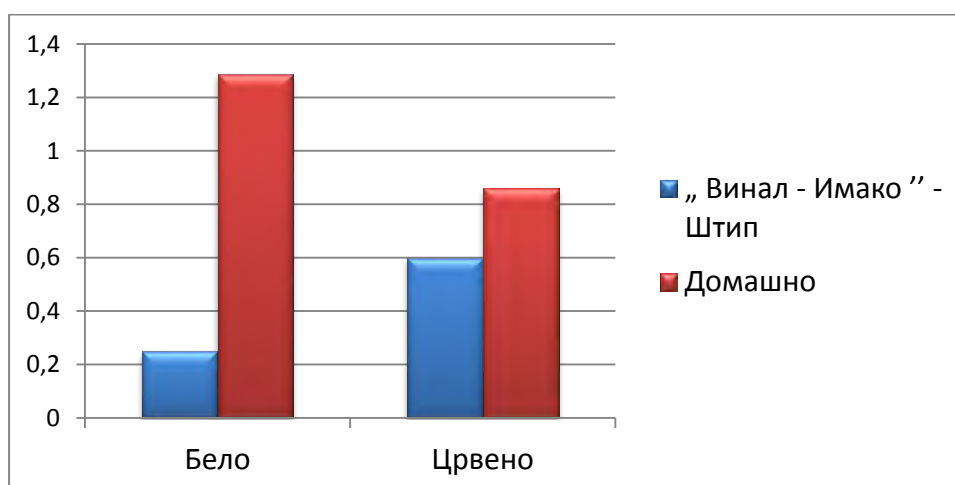
Објаснувањето на оваа појава во секој случај треба да се побара во деталното истражување на филтрите кои се користат при филтрацијата на вината во Република Македонија.

Спроведените истражувања на примената на изотопите на стронциумот  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  во одредувањето на потеклото на виното покажуваат исклучителна можност на примена на оваа многу важна метода.

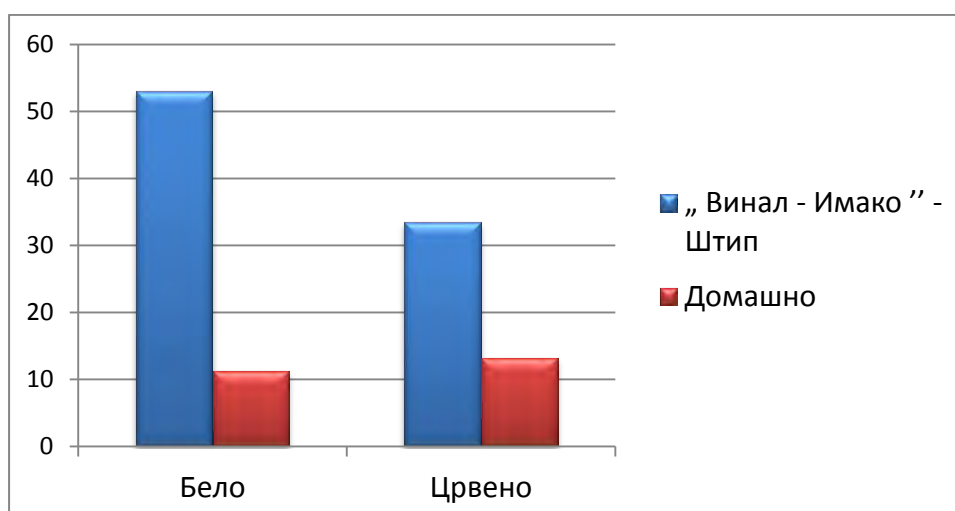
## 7. ДОДАТОК



а) As ( $\mu\text{g/l}$ )

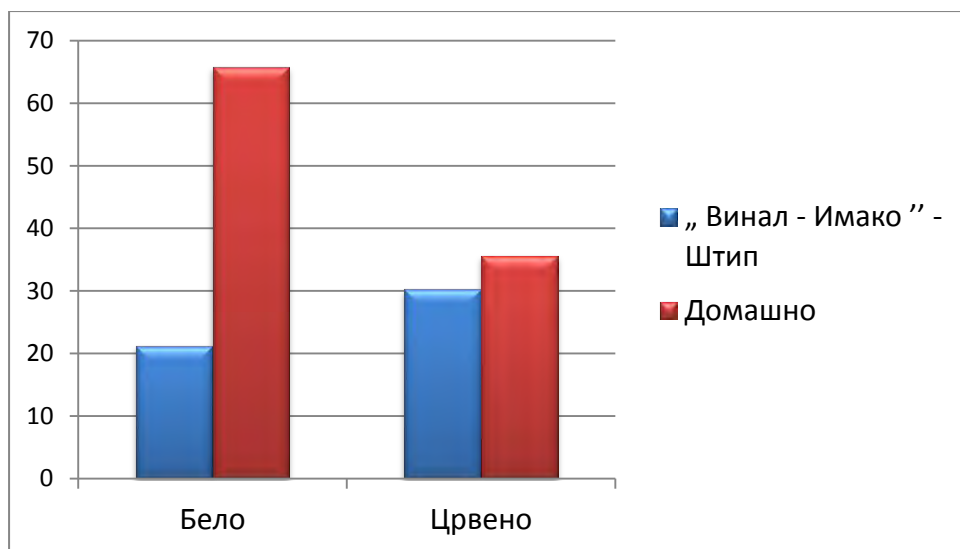


б) Cd ( $\mu\text{g/l}$ )

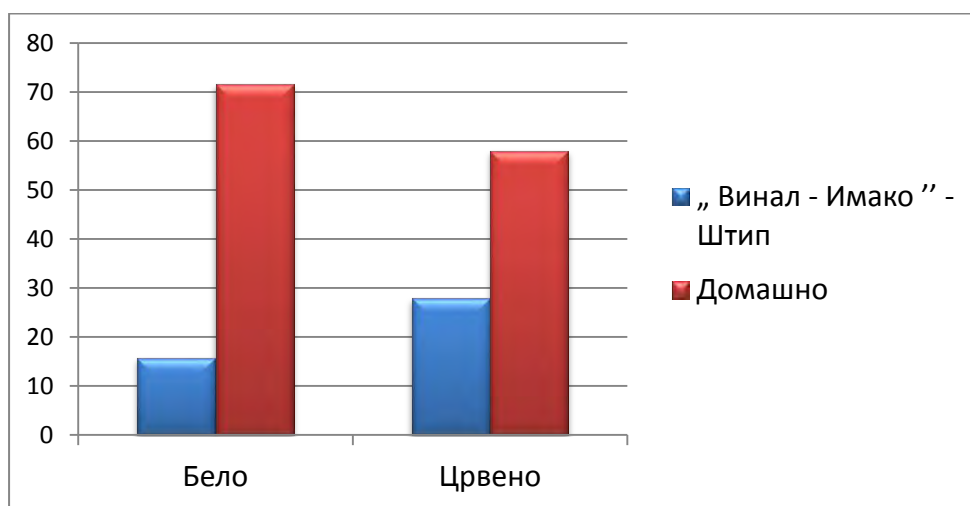


в) Cr ( $\mu\text{g/l}$ )



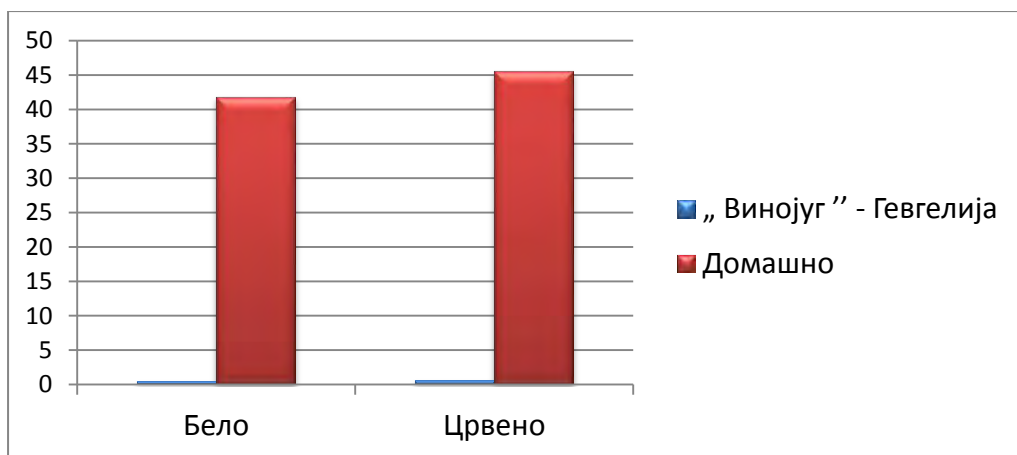


г) Ni (µg/l)

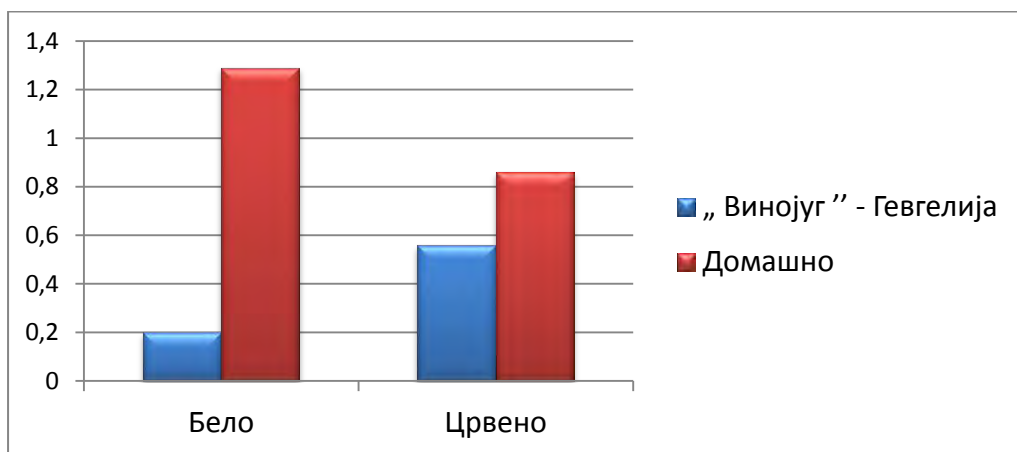


д) Pb (µg/l)

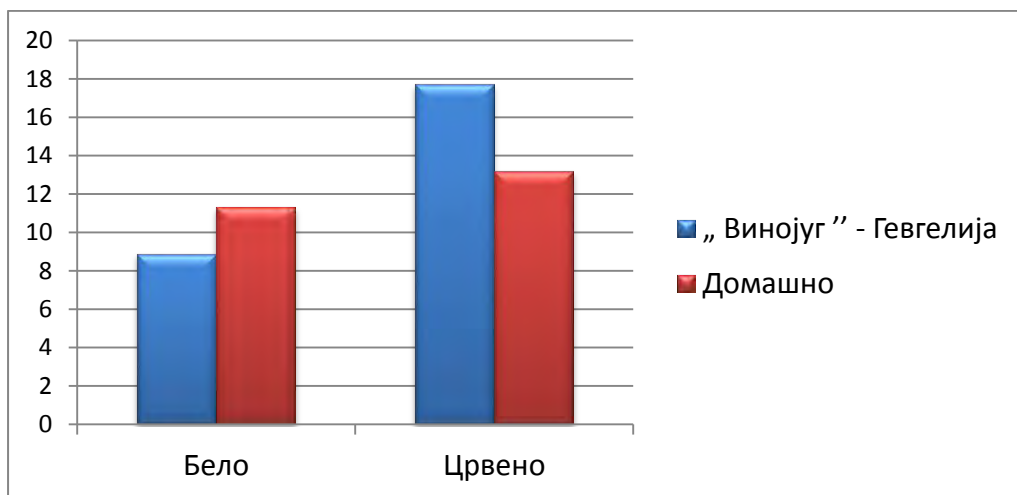
Сл. 43. Содржина на Cd, Ni, Cr, Pb и As во бело и црвено вино произведено во домашни услови и во винаријата „Винал-Имако“ - Штип



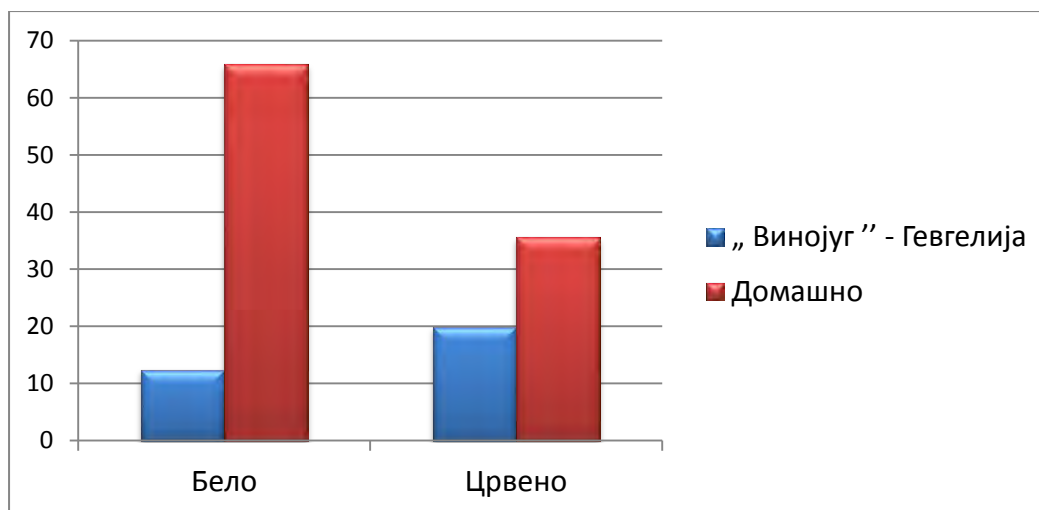
а) As ( $\mu\text{g/l}$ )



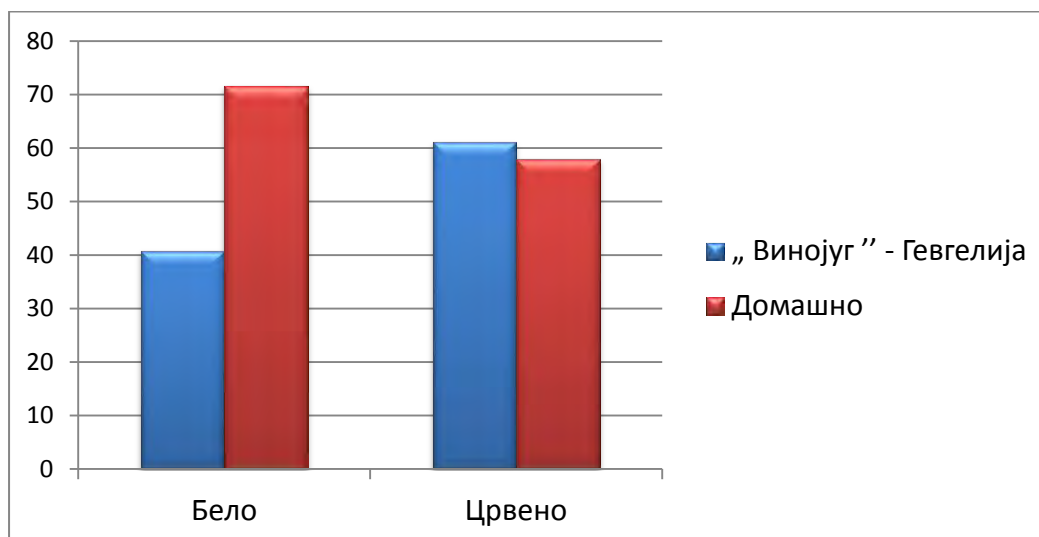
б) Cd ( $\mu\text{g/l}$ )



в) Cr ( $\mu\text{g/l}$ )



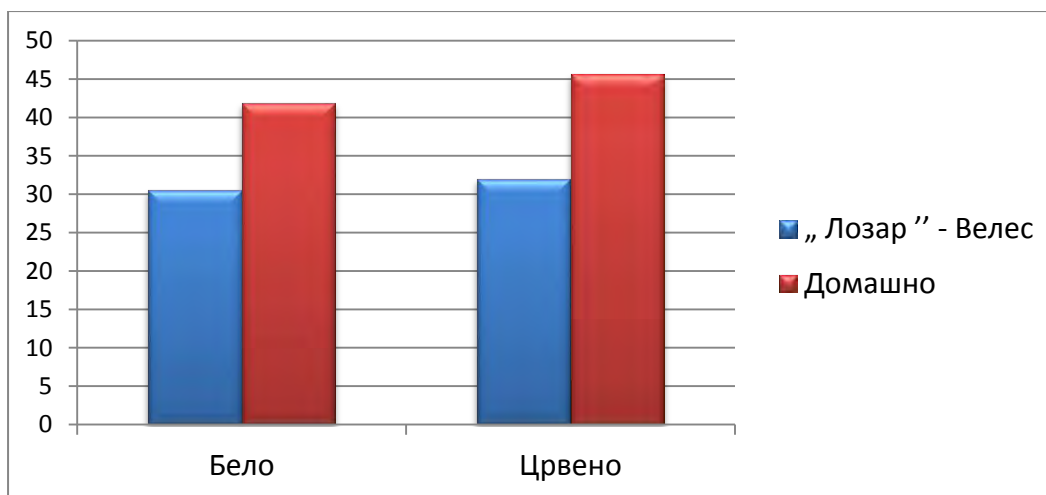
г) Ni (µg/l)



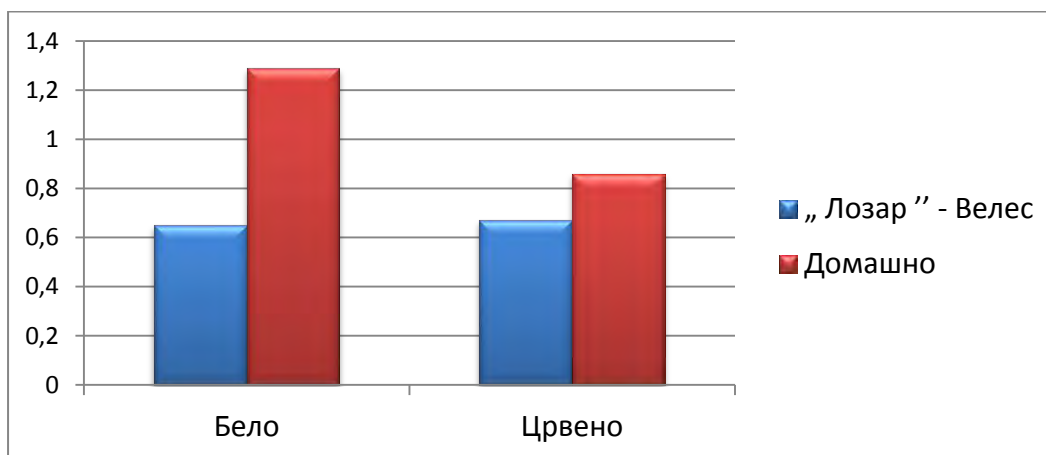
д) Pb (µg/l)

Сл. 44. Содржина на Cd, Ni, Cr, Pb и As во бело и црвено вино произведено во домашни услови и во винаријата „Винојуг“ - Гевгелија

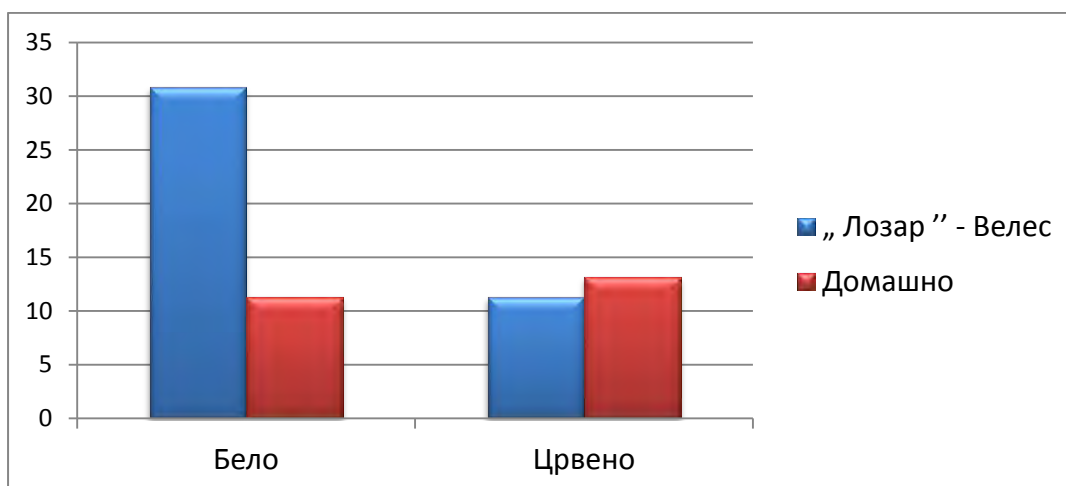




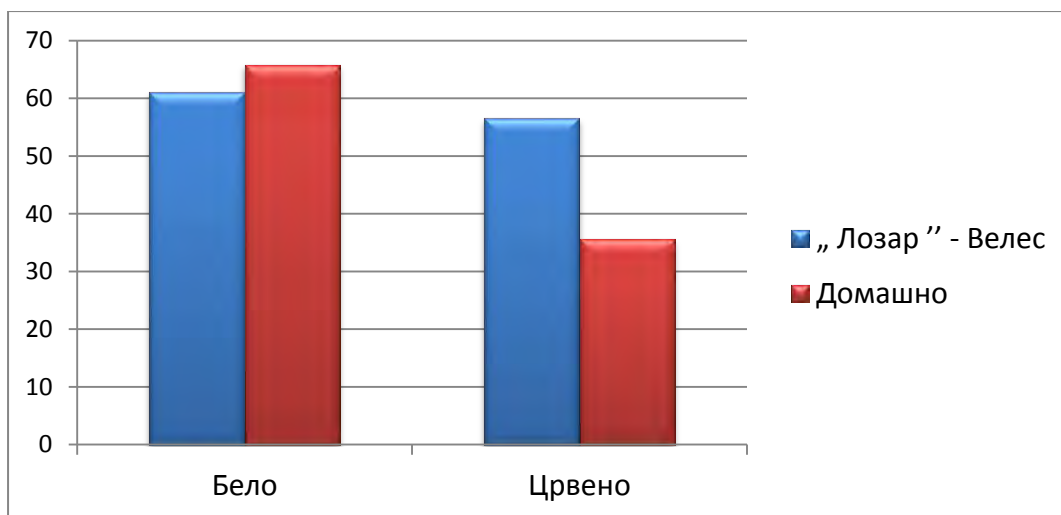
а) As ( µg/l)



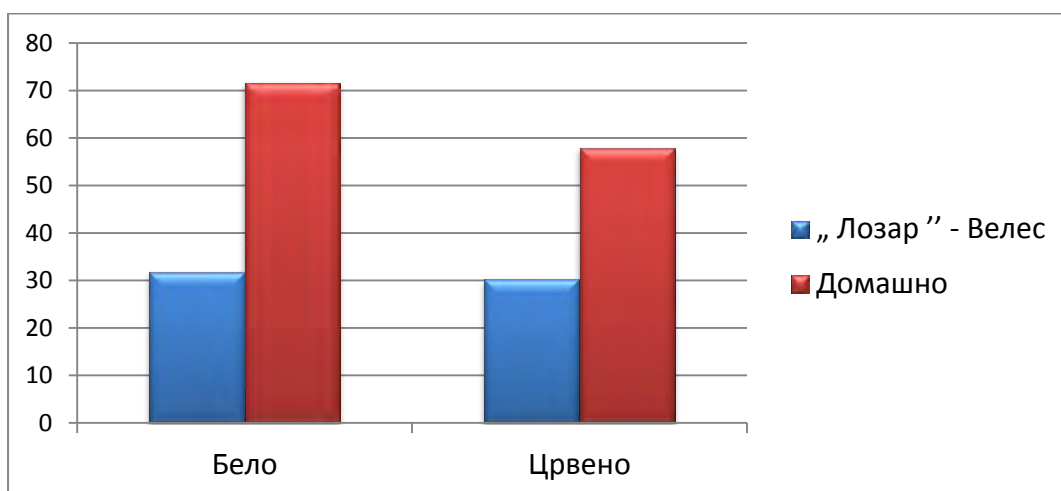
б) Cd ( µg/l)



в) Cr ( µg/l )

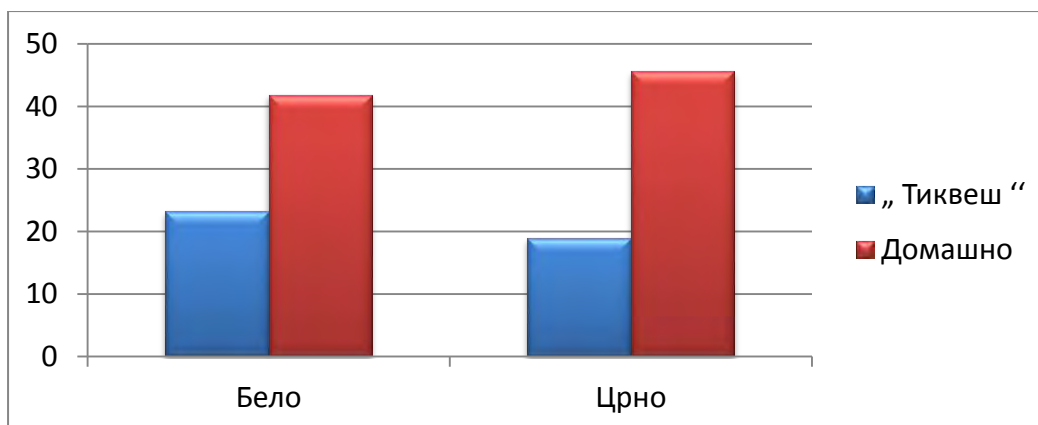


г) Ni ( µg/l)

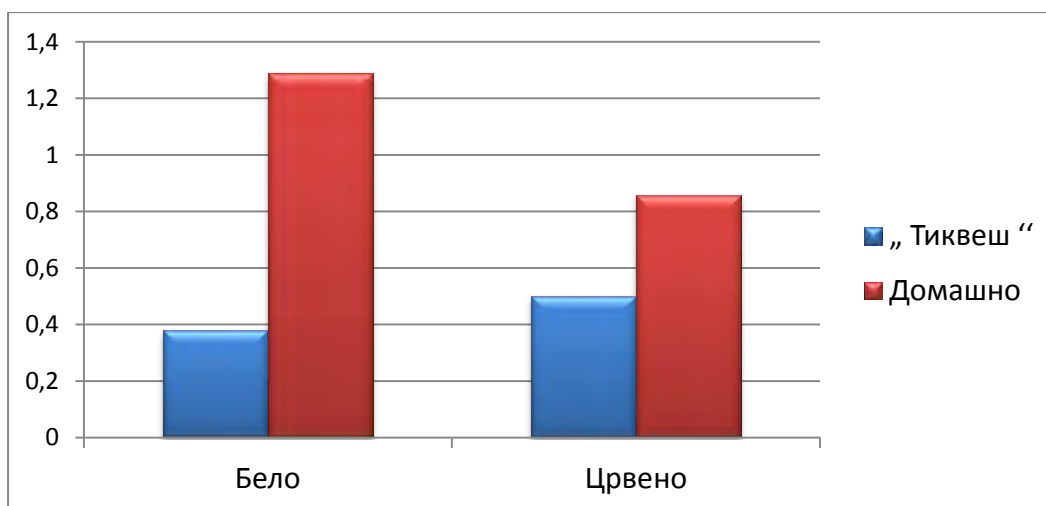


д) Pb ( µg/l)

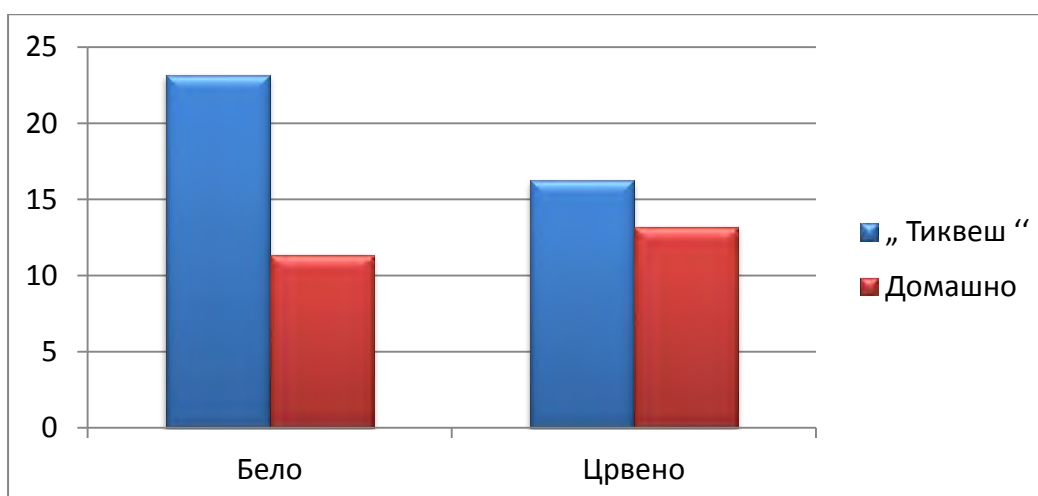
Сл. 45. Содржина на Cd, Ni, Cr, Pb и As во бело и црвено вино произведено во домашни услови и во винаријата „Лозар“ - Велес



а) As ( µg/l )

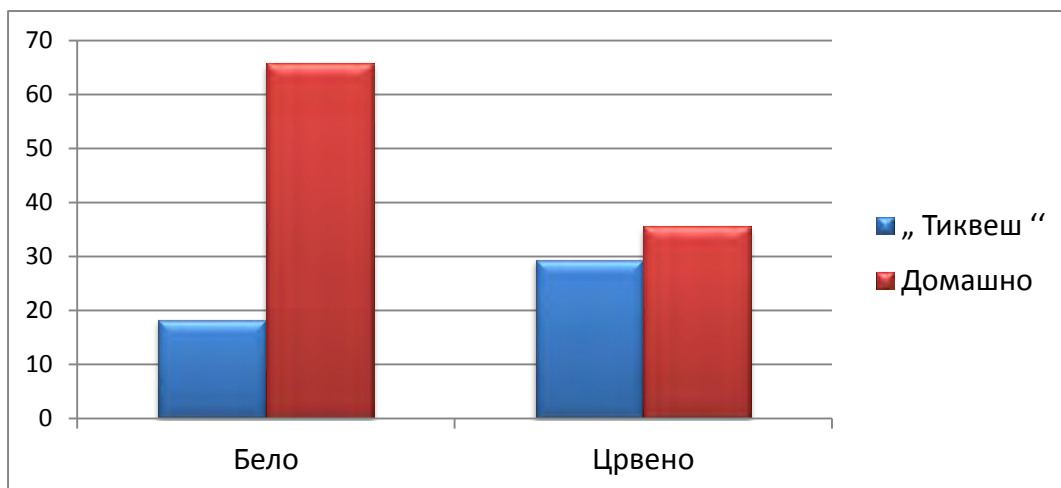


б) Cd ( µg/ml )

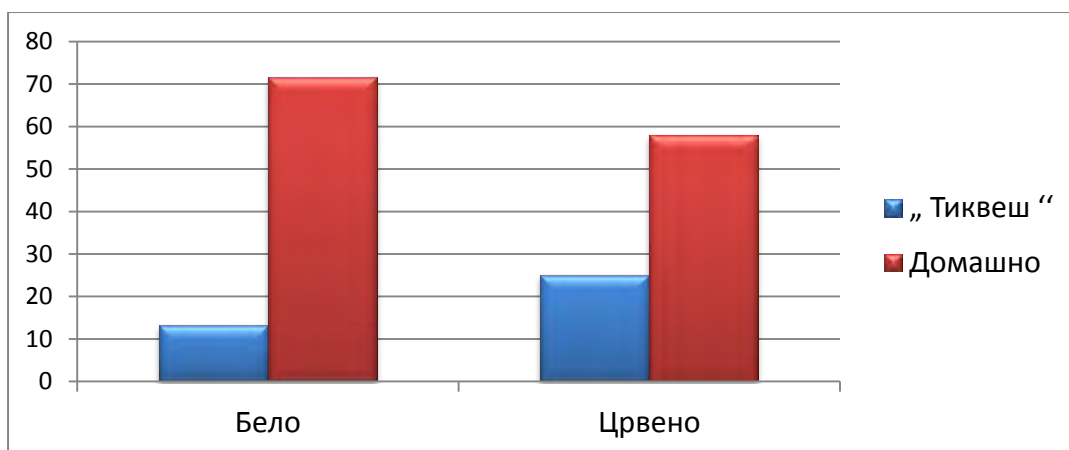


в) Cr ( µg/l )





г) Ni ( µg/l )



д) Pb ( µg/l )

Сл. 46. Содржина на Cd, Ni, Cr, Pb и As во бело и црвено вино произведено во домашни услови и во винаријата „Тиквеш“ - Кавадарци

## 8. КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА

1. A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Trace Elements in Soil and Plants*, Third Edition, CRC Press, Boca Raton, 2001.
2. Encyclopædia Britannica, 2008.
3. R. Šajn, M. Bidovec, M. Andjelov, S. Pirc, M. Gosar, Geochemical Atlas of Ljubljana and Environs, *Institute of Geology, Geotechnique and Geophysics, Ljubljana, 1998*.
4. S. M. Al-Shayeb, Heavy metal levels in the soils of Riyadh city, Saudi Arabia, *Asian Journal of Chemistry*, **15**, 1212–1228 (2003).
5. R. Šajn, Distribution of mercury in surface dust and topsoil in Slovenian rural and urban areas, *RMZ-Geology and Geoenvironment*, **51**, 1800–1803 (2004).
6. L. Borůvka, O. Vacek, J. Jehlička, Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils, *Geoderma*, **128**, 289–300 (2005).
7. T. B. Chen, Y. M. Zheng, M. Lei, Z. C. Huang, H. T. Wu, H. Chen, K. K. Fan, K. Yu, X. Wu, Q. Z. Tian, Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China, *Chemosphere*, **60**, 542–551 (2005).
8. X. S. Wang, Y. Qin, S. X. Sang, Accumulation and sources of heavy metals in urban topsoils: A case study from the city of Xuzhou, China, *Environmental Geology*, **48**, 101–107 (2005).
9. A. Moller, H. W. Muller, A. Abdullah, G. Abdelgawad, J. Utermann, Urban soil pollution in Damascus, Syria: concentrations and patterns of heavy metals in the soils of the Damascus Ghouta, *Geoderma*, **124**, 63–71 (2005).
10. F. Bretzel, M. Calderisi, Metal contamination in urban soils of coastal Tuscany (Italy), *Environmental Monitoring and Assessment*, **118**, 319–335 (2006).
11. M. M. Diawara, J. S. Litt, D. Unis, N. Alfonso, L. A. Martinez, J. G. Crock, D. B. Smith, J. Carsella, Arsenic, cadmium, lead, and mercury in surface soils, Pueblo, Colorado: implications for population health risk, *Environmental Geochemistry and Health*, **28**, 297–315 (2006).
12. R. Kaur, R. Rani, Spatial characterization and prioritization of heavy metal contaminated soil-water resources in Peri – Urban areas of National Capital Territory (NCT), Delhi, [\*Environmental Monitoring and Assessment\*, \*\*123\*\*, 233–247, \(2006\)](#).
13. M. C. S. de Moura, A. N. C. Lopes, G. C. Moita, J. M. M. Neto, Multivariate study of urban soils of Teresina city, *Quimica Nova*, **29**, 429–435 (2006).
14. C. M. Davidson, G. J. Urquhart, F. Ajmone-Marsan, M. Biasioli, A. D. Duarte, E. Diaz-Barrientos, H. Grcman, L. Hossack, A. S. Hursthouse, L. Madrid, S. Rodrigues, M. Zupan, Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonised sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, **565**, 63–72 (2006).
15. D. Crnkovic, M. Ristic, D. Antonovic, Distribution of heavy metals and arsenic in soils of Belgrade (Serbia and Montenegro), *Soil & Sediment Contamination*, **15**, 581–589 (2006).
16. I. Razo, L. Carrizales, J. Castro, F. Diaz-Barriga, M. Monroy, Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico, *Water Air and Soil Pollution*, **152**, 129–152 (2004).
17. A. K. Krishna, P. K. Govil, Heavy metal contamination of soil around Pali industrial area, Rajasthan, India, *Environmental Geology*, **47**, 38–44 (2004).
18. A. K. Krishna, P. K. Govil, Heavy metal distribution and contamination in soils of Thane-Belapur industrial development area, Mumbai, Western India, *Environmental Geology*, **47**, 1054–1061 (2005).

19. J. Li, Z. M. Xie, Y. G. Zhu, R. Naidu, Risk assessment of heavy metal contaminated soil in the vicinity of a lead/zinc mine, *Journal of Environmental Sciences – China*, **17**, 881–885 (2005).
20. Y. Li, Y. B. Wang, X. Gou, Y. Su, G. Wang, Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China, *Journal of Environmental Sciences – China*, **18**, 1124–1134 (2006).
21. B. Wilson, B. Lang, F. B. Pyatt, The dispersion of heavy metals in the vicinity of Britannia Mine, British Columbia, Canada, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **60**, 269–276 (2005).
22. C. Pruvot, F. Douay, F. Herve, C. Waterlot, Heavy metals in soil, crops and grass as a source of human exposure in the former mining areas, *Journal of Soils and Sediments*, **6**, 215–220 (2006).
23. R. K. Aryal, M. Murakami, H. Furumai, F. Nakajima, H. K. P. K. Jinadasa, Prolonged deposition of heavy metals in infiltration facilities and its possible threat to groundwater contamination, *Water Science and Technology*, **54**, 205–212 (2006).
24. S. Baron, J. Carignan, A. Ploquin, A., Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year-old pollution (Mont-Lozere, France), *Environmental Science & Technology*, **40**, 5319–5326 (2006).
25. B. Cemek, R. Kizilkaya, Spatial variability and monitoring of Pb contamination of farming soils affected by industry, *Environmental Monitoring and Assessment*, **117**, 357–375 (2006).
26. K. S. Patel, K. Shrivastava, P. Hoffmann, N. Jakubowski, A survey of lead pollution in Chhattisgarh State, Central India, *Environmental Geochemistry and Health*, **28**, 11–17 (2006).
27. B. D. Tembo, K. Sichilongo, J. Cernak, Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia, *Chemosphere*, **63**, 497–501 (2006).
28. V. Cappuyns, R. Swennen, A. Vandamme, M. Niclaes, Environmental impact of the former Pb-Zn mining and smelting in East Belgium, *Journal of Geochemical Exploration*, **88**, 6–9 (2006).
29. *Nickel Smelting and Refining*, Pollution Prevention and Abatement Handbook, World Bank Group, pp. 349–352, 1998.
30. V. Simeonov, J. Einax, S. Tsakovski, J. Kraft, Multivariate statistical assessment of polluted soils, *Central European Journal of Chemistry*, **3**, 1–9 (2005).
31. J. L. Everhart, D. McNear Jr., E. Peltier, D. van der Lelie, R. L. Chaney, D. L. Sparks, Assessing nickel bioavailability in smelter-contaminated soils, *Science of the Total Environment*, **367**, 732–744 (2006).
32. J. A. R. Martin, M. L. Arias, J. M. G. Corbi, Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geoestatistical methods to study spatial variations, *Environmental Pollution*, **144**, 1001–1012 (2006).
33. C. Mico, L. Reatala, M. Peris, J. Sanchez, Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis, *Chemosphere*, **65**, 863–872 (2006).
34. A. M. G. Figueiredo, C. A. Nogueira, M. Saiki, F. M. Milian, M. Domingos, Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of Sao Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor, *Environmental Pollution*, **145**, 279–292 (2007).
35. B. Boev, J. Zivanovic, S. Lipitkova, Selenium and other trace elements in the soil of the Tikves region, Proceedings on the 3<sup>rd</sup> International Workshop on the Anthropogenic Effects on the Human Environment in the Tertiary Basins in the Mediterranean (B. Boev, T. Serafimovski, Eds.), Štip, pp. 23–35, 2005.



36. Т. Стафилов, М. Станоева, Љ. Бошковска, Д. Димитровски, М. Трајанова, Лабораториски испитувања на ржановската руда по технолошката шема на претконцентрација, 8/ПМС, Фени, Кавадарци, 1982 (Т. Stafilov, М. Stanoeva, Љ. Boškovska, Д. Dimitrovski, М. Trajanova, Laboratory investigation of Ržanovo ore according technological scheme of preconcentration, 8/PMS, Feni, Kavadarci, 1982).
37. М. Стојанов, Т. Стафилов, Ј. Матески, Воведување на методи за анализа на материјали застапени во технолошкиот процес на „Фени“ на рендгенски флуоресцентен спектрометар ARL 72000S, 11/XEM, Фени, Кавадарци, 1982 (М. Stojanov, Т. Stafilov, Ј. Mateski, Development of the methods for the analysis of the materials from the technological process in "Feni" by X-ray fluorescence spectrometry, 11/PMS, Feni, Kavadarci, 1982).
38. Z. Maksimović, *Mineralogical Study of the Ore from Ržanovo Mine*, Faculty of Geology and Mining, Belgrade, 1982.
39. Ѓ. Филиповски, Деградација на почвите како компонента на животната средина во Република Македонија, *Македонска академија на науките и уметностите, Скопје, 2003* (Ѓ. Filipovski, Soils Degradation as a Component of the Environment in the Republic of Macedonia, *Macedonian Academy of Sciences and Arts, Skopje, 2003*).
40. L. Barandovski, M. Cekova, M. V. Frontasyeva, S. S. Pavlov, T. Stafilov, E. Steinnes, V. Urumov, *Air Pollution Studies in Macedonia Using the Moss Biomonitoring Technique*, NAA, AAS and GIS Technology, JINR Preprint, **E18**, 160, Dubna, 2006.
41. L. Barandovski, M. Cekova, M. V. Frontasyeva, S. S. Pavlov, T. Stafilov, E. Steinnes, V. Urumov, Atmospheric deposition of trace element pollutants in Macedonia studied by the moss biomonitoring technique, [\*Environmental Monitoring and Assessment\*](#), 138, 107–111 (2008).
42. А. Лазаревски, *Климата во Македонија*, Култура, Скопје, 1993 (A. Lazarevski, *Climate in Macedonia*, Kultura, Skopje, 1993).
43. Т. Ракичевиќ, Р. Стојанов, М. Арсовски, *Basic geological map of SFRJ, sheet Prilep, M 1:100,000 (map & interpreter)*, Federal Geological Survey, Beograd, 1965, 65 pp.
44. С. Христов, М. Каражовановиќ, М. Страчков, *Basic geological map of SFRJ, sheet Kavadarci, M 1:100,000 (map & interpreter)*, Federal Geological Survey, Beograd, 1965, 62 pp.
45. S. P. Theocharopoulos, G. Wagner, J. Sprengart, M-E. Mohr, A. Desaulles, H. Muntau, M. Christou, P. Quevauviller, European soil sampling guidelines for soil pollution studies. *The Science of the Total Environment*, **264**, 51–62 (2001).
46. C. Reimann, S. Albanese, M. J. Batista, A. Bel-Lan, M. Birke, D. Cicchella, A. Demetriades, B. de Vivo, W. de Vos, E. Dinelli, M. Duris, A. Dusza-Dobek, V. Ernsten, D. Flight, A. Gilucis, M. Gosar, V. Gregorauskiene, A. Gulán, P. Hayoz, J. Halamic, E. Haslinger, H. Hratovic, A. Ion, Y. Ivanovna, C. Johnson, G. Jordan, J. Kisivilla, P. Klein, P. Kwecko, K. Lax, A. Lima, J. Locutura, B. I. Malyuk, R. Maquil, S. Marku, L. Martins, A. Mazreku, A. Messina, P. O'Connor, R. T. Ottesen, A. Pasieczna, W. Petersell, S. Reeder, I. Salpeteur, A. Schedl, P. Sefcik, I. Slaninka, A. Sorsa, O. Selinus, T. Stafilov, T. Tarvainen, V. Trendavilov, J. Utermann, P. Valera, D. Vidojevic, T. Volden, *Eurogeosurveys geochemical mapping of agricultural and grazing land soil of Europe (GEMAS), Field manual*, NGU Report 2008.038. Geological Survey of Norway, 2008, 46 pp.
47. Р. Šajn, Distribution of chemical elements in attic dust and soil as reflection of lithology and anthropogenic influence in Slovenia, *Journal de Physique*, **107**, 1173–1176 (2003).
48. Р. Šajn, Using attic dust and soil for the separation of anthropogenic and geogenic elemental distributions in an old metallurgic area (Celje, Slovenia), *Geochemistry: exploration, environment, analysis*, **5**, 59–67 (2005).
49. Р. Šajn, Factor analysis of soil and attic-dust to separate mining and metallurgy influence, Meza Valley, Slovenia, *Mathematical Geology*, **38**, 735–747 (2006).

50. Т. Стафилов, Р. Шajn, З. Панчевски, Б. Боев, М. В. Фронтасјева, Л. П. Стрелкова, *Геохемиски атлас на Велес и неговата околина*, Природно-математички факултет, Скопје, 2008 / T. Stafilov, R. Šajn, Z. Pančevski, B. Boev, M. V. Frontasyeva, **L. P. Strelkova**, *Geochemical Atlas of Veles and the Environs*, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje, 2008, pp. 124.
51. A. G. Darnley, A. Björklund, B. Bolviken, N. Gustavsson, P. V. Koval, J. A. Plant, A. Steenfelt, M. Tauchid, X. Xuejing, R. G. Garrett, G. E. M. Hall, *A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendations for international geochemical mapping*, Final report of IGCP project 259, UNESCO Publishing, Paris, 1995, pp. 122.
52. R. Salminen, M. J. Batista, M. Bidovec, A. Demetriades, B. De Vivo, W. De Vos, M. Duris, A. Gilucis, V. Gregorauskiene, J. Halamic, P. Heitzmann, G. Jordan, G. Klaver, P. Klein, J. Lis, J. Locutura, K. Marsina, A. Mazreku, P. J. Connor, S. Å. Olsson, R. T. Ottesen, V. Petersell, J. A. Plant, S. Reeder, I. Salpeteur, H. Sandström, U. Siewers, A. Steenfelt, T. Tarvainen, *Geochemical Atlas of Europe, Part 1, Background Information, Methodology and Maps*, Geological Survey of Finland, Espoo, 2005, pp. 526.
53. A. T. Miesch, *Geochemical survey of Missouri, methods of sampling, laboratory analyzing, and statistical reduction of data*, Geological survey professional paper, USGS, 954a, 1–39, Washington, 1976.
54. G. W. Snedecor, W. G. Cochran, *Statistical Methods*, The Iowa State University Press, Ames, Iowa, 1967, 575 p.
55. J. C. Davis, *Statistic and Data Analysis in Geology*, Wiley in Sons, New York, 1986, p. 651.
56. R. W. Le Maitre, *Numerical Petrology, Statistical Interpretation of Geochemical Data*, Elsevier, Amsterdam, 1982, p. 281.
57. C. Reimann, P. Filzmoser, R. G. Garrett, Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities, *Applied Geochemistry*, **17**, 185–206 (2002).
58. The new Dutchlist  
(<http://www.contaminatedland.co.uk/std-guid/dutch-l.htm>).
59. S. Sayegh-Petkovšek, K. Kotnik, N. Kugonič, R. Šajn, M. Janža, Š. Kumelj, M. Šešerko, M. Zaluberšek, M. Bole, P. Druks Gajšek, M. Petrič, A. Košir, J. Kogovšek, H. Poličnik, M. Čater, T. Levanič, A. Bienelli-Kalpič, A. Čarni, M. Kostadinovski, P. Košir, V. Matevski, U. Šilc, I. Zelnik, I. Jelenko, A. Brancelj, D. Tome, K. Savinek, B. Mikuž, I. Miklavžina, D. Končnik, J. Flis, U. Repinc, M. Štok, L. Benedik, S. Lojen, B. Črnič, S. Gobec, L. Ivanovski, B. Blazevski, A. Veljanovska, Z. Pavšek, B. Pokorny, Določitev vpliva vojaškega poligona Krivolak na okolje z namenom njegove ekološke sanacije, Poročilo. ERICo Velenje, Velenje, 2007, pp. 590.
60. J. Alijagić, *Distribution of chemical elements in an old metallurgic area, Zenica (Central Bosnia)*, MSc thesis, Faculty of Science, Masaryk University, Brno, 2008, pp. 102.
61. R. Šajn, J. Halamić, Z. Peh, L. Galović, Experimental geochemical map of Croatia and Slovenia. In: Režun, B. (ed.), *Proceedings on 2<sup>nd</sup> Slovenian Geological Congress*, Idrija, 2006.
62. Šajn, *Geochemical properties of urban sediments in territory of Slovenia*, Geološki zavod Slovenije, Ljubljana, 1999, pp. 136.
63. T. Stafilov, Z. Levkov, Preliminary assessment of the effects of pollution and water management on water quality in the Vardar river, Work Package 2 – Water Quality, Improvement of Management of Transboundary Water Resources, Project No. 3MAC01/10/104, European Agency for Reconstruction/Ministry of Environment and Physical Planning of the Republic of Macedonia, Skopje, 2005.
64. T. Dolenec, T. Serafimovski, G. Tasev, M. Dobnikar, M. Dolenec, Heavy metals contamination in paddy soil irrigated with the acid mine drainage-impacted Zletovska River (Kočani Field, Republic of Macedonia), *Proceedings on the 2nd International Workshop*

- on the UNESCO-IGCP Project "Anthropogenic Effects on the Human Environment in Tertiary Basins in the Mediterranean", pp. 16–20. Faculty of Natural Sciences and Engineering, Ljubljana, 2005.
65. T. Stafilov, B. Krstev, Z. Karamanolevski, M. Kočubovski, M. Spirovska, Monitoring of tailings disposal site for evacuation of wastewater to the sedimentation pond and system for evacuation of surrounding waters and their impacts on the environment along the course of Kamenicka river, Kalimanci accumulation and Bregalnica river, Final Report, Ministry of Environment and Physical Planning of the Republic of Macedonia, Skopje, 2005.
  66. R. Šajn, M. Bidovec, M. Gosar, S. Pirc, Geochemical soil survey at Jesenice area, Slovenia, *Geologija*, **41**, 319–338 (1999).
  67. J. Цвијић, *Основи за географију и геологију Македоније и Старе Србије*, Београд, 1906 (J. Cvijić, *The Basis of Geography and Geology of Macedonia and Ancient Serbia*, Belgrade, 1906).
  68. Љ. Бариќ, Минералoшки откритија извршени врз материјали од македонски наоѓалишта, *Трудови на Геолошкиот завод на Македонија*, Скопје, стр. 55, 1969–1970, (Lj. Barić, Mineralogical discoveries performed from the materials in the Macedonian localities, *Proceedings of the Geological Survey of Macedonia*, Skopje, p. 55, 1969–1970).
  69. T. Ivanov, Allchar the richest deposit of the TI in the world, *Proceeding of the Workshop on the Feasibility of the Solar Neutrino Detection with Pb by Geochemical and Accelerator Mass Spectrometry*, Munich, 1986, GSI-Report 86–9, 1986.
  70. S. Janković, The Allchar Sb-As-Tl-Au deposit, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research*, Part A, **271**, 286 (1988).
  71. T. Stafilov, T. Todorovski, B. Grozdanova, Lj. Spandževa, Determination of thallium in ore from Allchar by atomic absorption spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **A271**, 321–323 (1988).
  72. B. Boev, R. Stojanov, G. Denkovski, Geology of the polymetallic deposit "Alshar", Macedonia, *Geologica Macedonica*, **7**, 35–39 (1993).
  73. T. Balić Žunić, T. Stafilov, D. Tibljaš, Distribution of thallium and the ore genesis at Crven Dol locality in Alšar, *Geologica Macedonica*, **7**, 45–52 (1993).
  74. S. Janković, R. Jelenković, Thallium mineralization in the Allchar Sb-As-Tl-Au deposit, *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, **167**, 283–297 (1994).
  75. T. Stafilov, S. Aleksovska, V. Jordanovska, Determination of lead in lorandite and marcasite from Allchar by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, **167**, 401–408 (1994).